

ZUM ORDNUNGSVERHALTEN
VON ACETYLEN UND ÄTHYLEN
AUF DER NICKEL(111)-OBERFLÄCHE

von

Lutz Hammer
aus Fürth

*Diss.
Belangen
1905*

ZUM ORDNUNGSVERHALTEN VON ACETYLEN UND ÄTHYLEN AUF DER NICKEL(111)-OBERFLÄCHE

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

von

Lutz Hammer

aus Fürth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1985

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Professor Dr. K. Müller

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. H.-J. Freund

INHALT

	Seite
I. EINLEITUNG	1
II. APPARATUR UND PROBENPRÄPARATION	5
III. MESSMETHODEN UND IHRE REALISIERUNG	9
1. Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)	9
2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)	14
3. Augerelektronenspektroskopie (AES)	18
IV. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ZUM ADSORPTIONSVERHALTEN DER MOLEKÜLE	20
1. Strukturen des Acetylens	20
a. Reinphasen	20
b. Übergänge zwischen den Phasen	30
c. Einfluß von Restgas bzw. CO-Voradsorption	35
2. Strukturen des Äthylens	40
a. Geordnete Phasen	40
b. Übergänge zwischen den Phasen	47
3. LEED-Intensitätsmessungen	49
4. Thermischer Zerfall von Acetylen und Äthylen	56
V. MODELLVORSTELLUNGEN	65
1. Konfiguration der einzelnen Moleküle	65
2. Modelle der geordneten Phasen	73
a. Charakterisierung der Objekte	73
b. Die primitiven Maschen	77
c. Die nicht-primitiven Maschen	79
3. Die Besonderheiten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Phase	86
4. Schlußfolgerungen zum Adsorptionsplatz	91
VI. AUSBLICK	95
VII. ZUSAMMENFASSUNG	98
VIII. LITERATUR	100



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0026

I. EINLEITUNG

Strukturuntersuchungen an Festkörperoberflächen sind auch heute noch in den meisten Fällen nicht routinemäßig durchführbar. Nichtsdestoweniger zählen sie zu den Standardaufgaben der Oberflächenanalyse, da die Struktur ein wesentliches Charakteristikum der Oberfläche darstellt; sei sie nun rein oder adsorbatbedeckt, rekonstruiert oder lediglich relaxiert.

Das Studium der Adsorption organischer Moleküle erweist sich dabei aus zwei Gründen als besonders interessant. Zum einen handelt es sich dabei stets um relativ komplexe Systeme - bei der Adsorption ändert sich i.a. aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat die Konfiguration der Moleküle gegenüber der Gasphase - und stellt somit eine besondere Herausforderung für den Oberflächenphysiker bzw. -chemiker dar. Zum anderen kann die chemische Modifikation der Moleküle an Oberflächen als notwendige Voraussetzung für den Ablauf einer katalytischen Reaktion angesehen werden, so daß alle gewonnenen Erkenntnisse über Struktur und Dynamik dieser Spezies auf weite Sicht hin auch von technischer Bedeutung im Hinblick auf ein mikroskopisches Verständnis katalytischer Prozesse sein können.

Eine Phase adsorbierter Moleküle wird im wesentlichen charakterisiert durch die Konfiguration und den Adsorptionsplatz des einzelnen Moleküls sowie deren gegenseitige Anordnung, die sich im Fall ausreichender lateraler Wechselwirkung als periodische Ordnung an der Oberfläche zeigt. Werden an einem System mehrere dieser Phasen beobachtet, d.h. ändert sich mindestens eines der Charakteristika z.B. als Funktion von Temperatur oder Bedeckung, so können aus der Verfolgung der Übergänge zusätzliche Informationen über Kinetik und Energetik des Prozesses gewonnen werden.

Die gesamte Struktur eines Adsorbatsystems kann prinzipiell alleine aus einem Beugungsexperiment mit niederenergetischen Elektronen (LEED) ermittelt werden. So gibt LEED Auskunft über den Ordnungszustand der Adsorbate und gestattet die Verfolgung von Phasenübergängen. Im Experiment sind aber vom Prinzip her auch alle Informationen enthalten, die zur Bestimmung der Konfiguration der Einzelstreuer notwendig sind. Dazu muß die Intensitätsvariation der verschiedenen Beugungsreflexe mit der Energie detektiert und mit für die einzelnen Streuergeometrien zu berechnenden Intensitätsspektren verglichen werden. Dieses Verfahren ist für reine Ober-

flächen und atomare Adsorbate bereits so weit entwickelt, daß daraus die Position der einzelnen streuenden Atome auf wenige Hundertstel Ångström genau bestimmt werden kann. Bei molekularen Adsorbaten blieben diese Möglichkeiten bisher weitgehend ungenutzt, nicht zuletzt wegen der bekannten Empfindlichkeit solcher Systeme gegenüber elektronenstrahlinduzierten Reaktionen, wodurch unter konventionellen Versuchsbedingungen in vielen Fällen die verfügbare Meßzeit bis in den Bereich weniger Sekunden reduziert wird. Es ist deshalb notwendig, sowohl schnell als auch mit drastisch verringertem Strahlstrom messen zu können.

Für eine LEED-Strukturbestimmung ist es darüber hinaus sinnvoll, bereits Vorinformationen über den Einzelstreuer zu besitzen, da sonst die große Zahl der freien Parameter bei molekularen Adsorbaten den Rechenaufwand für die Strukturanalyse bis hin zur Undurchführbarkeit erhöhen würde. Diese Informationen können mit Hilfe der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) gewonnen werden. Dabei werden die möglichen Schwingungsanregungen adsorbierter Komplexe praktisch zerstörungsfrei detektiert, woraus auf deren Symmetrie und Konfiguration rückgeschlossen werden kann. Es erscheint deshalb notwendig, die beiden Methoden LEED und EELS direkt miteinander in einem Meßstand zu kombinieren. Damit wird einerseits sichergestellt, daß sich die gewonnenen Daten tatsächlich auf dasselbe System beziehen. Andererseits ergibt sich daraus der Vorteil, bei der Beobachtung geordneter Phasen schnell zumindest eine grobe Vorstellung zur Konfiguration der einzelnen Komplexe entwickeln zu können sowie bei Phasenübergängen sofort zu wissen, ob damit auch eine Veränderung der Spezies verbunden ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die experimentellen Voraussetzungen zum kombinierten Einsatz der beiden Verfahren auf diesem Gebiet zu schaffen und aufzuzeigen, wie die somit erweiterten Möglichkeiten zu einer genaueren Charakterisierung molekularer Adsorbate beitragen können. Als zu betrachtende Systeme werden aus folgenden Gründen $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ni}(111)$ und $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}(111)$ gewählt. Einerseits ist es stets sinnvoll, zum Einstieg in eine neue Thematik einen gewissen Überlapp zu bereits bekannten Ergebnissen zu suchen, um daran die Güte der eigenen Messungen einschätzen zu können. Andererseits kann genau deshalb, weil diese Systeme bereits einzeln mit EELS als auch LEED untersucht sind, die Stärke einer Kombination der beiden Verfahren besonders deutlich herausgestellt werden. Schließlich ist zu erwarten, daß sich die beiden Systeme aufgrund der Ähnlichkeit der Moleküle in der Gasphase nicht grundlegend in ihren Eigenschaften unterscheiden und somit

ein Vergleich auch Aufschlüsse über die Systematik der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf Ni(111) geben kann.

Bei den speziellen Fällen von C_2H_2 und C_2H_4 auf Ni(111) besteht inzwischen auf der Basis ausgedehnter EELS-Untersuchungen ein allgemeiner Konsensus über die Konfiguration der Oberflächenkomplexe, die Frage nach Adsorptionsplatz und lateraler Ordnung erscheint dagegen noch recht offen. Deshalb ist der Schwerpunkt der Arbeit speziell diesen beiden letzten Gesichtspunkten gewidmet.

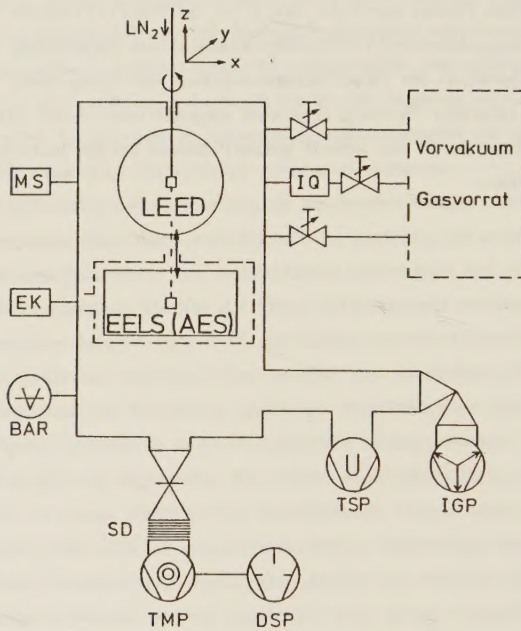


Abb. 1: Schematische Darstellung der Apparatur

MS: Massenspektrometer, IQ: Ionenquelle,
EK: Elektronenkanone, BAR: Bayard-Alpert-Röhre
SD: Schwingungsdämpfer, TMP: Turbomolekularpumpe
DSP: Drehschieberpumpe (zweistufig)
TSP: Titansublimationspumpe, IGP: Ionengetterpumpe

II. Apparatur und Probenpräparation

Zur möglichst optimalen räumlichen Kombination von LEED-Optik und EELS-Spektrometer wurde eine neuartige Apparatur (schemat. Darstellung: Abb. 1) konzipiert und aufgebaut. Die Meßkammer (Abb. 2) sowie Probenhalter und Manipulator konnten von der Institutswerkstatt angefertigt werden.

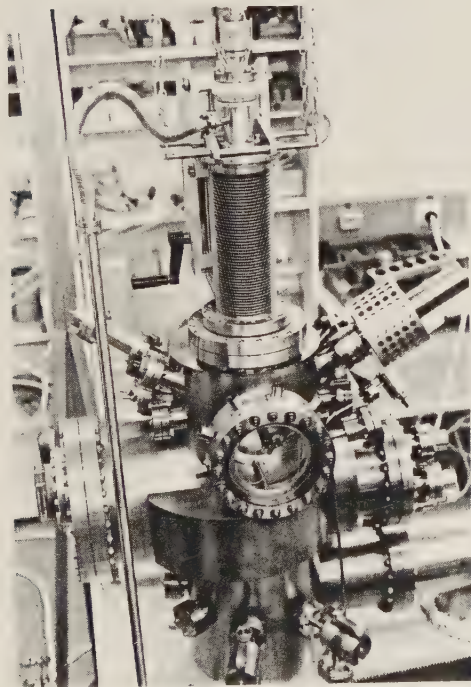


Abb. 2: Foto des Rezipienten

Der Rezipient besitzt zwei übereinander angeordnete Meßebenen (Abstand: 170mm). Die obere Ebene dient für LEED-Experimente und zur Probenpräparation. Sie ist mit einer im Hause entwickelte, 4-Gitter-LEED-Optik (Back-View-System /Lan 82/) bestückt, weiterhin mit einer Sputterkanone (AG2, Fa. VG), drei Gaseinlaß-Dosiersystemen (davon eines druckgeregelt) und einem Massenspektrometer (SX 200, Fa. VG) zur Restgasanalyse. In der unteren Ebene befindet sich das EELS-Spektrometer (LEELS 400, Fa. VG),

umschlossen von einer magnetischen Abschirmung (Magnifer 75), die im gesamten Spektrometerbereich das Feld auf Werte $\lesssim 5$ mGauß reduziert, aber trotzdem große Pump- und Sichtöffnungen besitzt. Eine 5 kV-Elektronenkanone (LEG 32, Fa. VG) zur Augerspektroskopie vervollständigt die Anordnung. Zur Druckmessung dient eine Bayard-Alpert-Röhre. Alle im Verlauf dieser Arbeit angegebenen Werte für Gasdruck bzw. -angebot wurden aus der unkorrigierten Anzeige dieser Röhre ermittelt.

Der Basisdruck der Apparatur ist kleiner als 10^{-10} mbar, der Arbeitsdruck liegt etwa bei $2 - 3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Erzielt wird dies durch Kombination von Turbomolekularpumpe (520 l, Fa. Balzers), Ionengetterpumpe (220 l, Fa. Varian) und einer selbstgebauten, großvolumigen Titansublimationspumpe. Um die Übertragung von Schwingungen auf die Apparatur zu vermeiden, ist zwischen Turbopumpe und Rezipient ein Schwingungsdämpfer angebracht.

Der Probenhalter kann mit Hilfe einer Schnellverstelleinrichtung des Manipulators von einer Meßebene zur anderen gebracht werden. Für Bewegungen innerhalb einer Ebene sind x-, y- und z-Feinverstellungen sowie eine differentiell gepumpte Drehdurchführung zur beliebigen Drehung der Probe um die z-Achse vorhanden. Bei all diesen Bewegungen werden Kühlmittelreservoir und elektrische Zuführungen der Probe mitgeführt, um lange flexible Zuleitungen im UHV zu vermeiden. Zum Zweck der optimalen Justierung der Probe kann der Probenhalterkopf mit Hilfe einer speziellen Mechanik um mehr als 10° aus der Senkrechten verkippt werden.

Die Probe selbst war mit Ta-Laschen auf einem W-Blättchen nahezu druckfrei gehalten, da der Ni-Kristall v.a. bei hohen Temperaturen schon unter dem Druck von üblichen W-Federbeinchen zur Ausbildung von Kleinwinkelkorn-grenzen neigt. Die Probe konnte mit Hilfe einer vollständig gekapselten, indirekten Heizung in weniger als 30 sec bis knapp unter den Schmelzpunkt geheizt werden und durch LN_2 -Kühlung innerhalb von 10 min auf etwa 120 K abgekühlt werden. Die Temperatur wurde mit einem W3% Re/W25% Re-Thermoelement gemessen und elektronisch geregelt. Die Kapselung der Probenheizung verhinderte jeglichen Elektronenaustritt, so daß selbst empfindlichste EELS-Spektren bei eingeschalteter Heizung aufgenommen werden konnten. Um Aufladungen durch vagabundierende Elektronen und somit v. a. für EELS störende Felder weitgehend zu vermeiden, wurden die Isolationskeramiken aller elektrischen Zuführungen bis zum Abstand von mehr als 60 mm zur Probe verdeckt geführt.

Die ersten verwendeten Nickel-Kristalle waren zwar (111) orientiert ($\pm 0,5$ Grad, Reinheit: 5N, Fa. MSG), besaßen aber eine zu große Dichte von Versetzungen und lieferten relativ unbefriedigende Ergebnisse. Die meisten Experimente wurden deshalb an einem Ni(111)-Kristall durchgeführt, der vom Physikalischen Institut Würzburg *) freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden war. Über dessen Reinheit, Orientierungsgenauigkeit und Herkunft liegen keine genauen Daten vor. Die Kristallscheiben wurden mechanisch poliert (Diamant, $14 - 0,1 \mu\text{m}$) anschließend geteilt und vor dem Einbau lediglich in Aceton und Methanol gereinigt. Die mechanisch zerstörte Oberflächenschicht wurde im Vakuum durch alternierendes Sputtern (10 KV , $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) und Heizen (1300 K) vollständig abgetragen bzw. ausgeheilt. Bei dieser Behandlung wurden gleichzeitig die Restverunreinigungen S und P soweit reduziert, daß sie an oder unter der Grenze der AES-Nachweisempfindlichkeit lagen (Abb. 3).

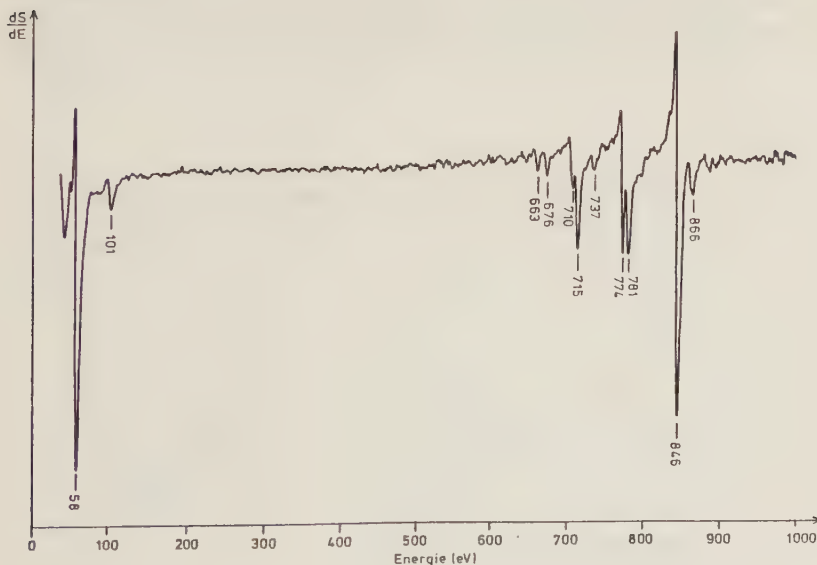


Abb. 3: Augerspektrum der sauberen Nickelprobe

*) Für diese Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. V. Dose und seinen Mitarbeitern sehr herzlich.

Die zerstörte Schicht kann auch durch Glühen bei etwa 1600 K restauriert werden. Bei diesen Temperaturen genügen allerdings kleinste Verspannungen zur Ausbildung von Kleinwinkelkorngrenzen, so daß dieses Verfahren später nicht mehr verfolgt wurde.

In der Experimentalphase konnte adsorbiertes Restgas durch kurzes Heizen auf 1300 K vollständig desorbiert werden, der im Zuge der Adsorptionsexperimente sich auf der Oberfläche abscheidende Kohlenstoff wurde durch Heizen bei 600 - 700 K in $2 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 und anschließenden Flash auf 1300 K entfernt.

Sputtern wurde in der Experimentierphase nur selten verwandt, da hierbei der CO-Gehalt in der Apparatur für einige Zeit stark anstieg (vgl. Kap. IV 1c).

Die zur Adsorption benutzten Gase (C_2H_2 : 2N6 acetonfrei, Fa. Linde; C_2H_4 : 3N5, Fa. Messer-Griesheim) wurden ohne Nachreinigung eingesetzt, ihr Vorrat im Vorvakuumssystem allerdings täglich erneuert, um weitere Verunreinigung bzw. Zersetzung der Gase zu vermeiden.

III. Meßmethoden und ihre Realisierung

In den folgenden Unterkapiteln sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden EELS, LEED und AES vorgestellt werden. Da die hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie die jüngste der hier verwendeten Verfahren zur Obeflächenanalyse darstellt und sich derzeit noch in steter Entwicklung befindet, ist hierbei der Schwerpunkt der Darstellung auf das Prinzip und die apparativen Details gerichtet. Die Beugung langsamer Elektronen ist dagegen vom Prinzip und Versuchsaufbau her weitgehend bekannt. Es wird daher speziell eingegangen auf die Untersuchung elektronenstrahlempfindlicher Systeme, welche auch heute noch nicht standardmäßig beherrscht wird. Die Augerelektronenspektroskopie schließlich wird gemäß ihrem Stellenwert in dieser Arbeit nur kurz angesprochen.

Weitreichende Einführungen in die Prinzipien dieser Methoden sind z.B. in folgenden Monographien zu finden: /Iba 82/ (EELS), /Ert 74/ (LEED, AES).

1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)

Das Prinzip der Elektronen-Energieverlustspektroskopie ist in Abb. 4 dargestellt.

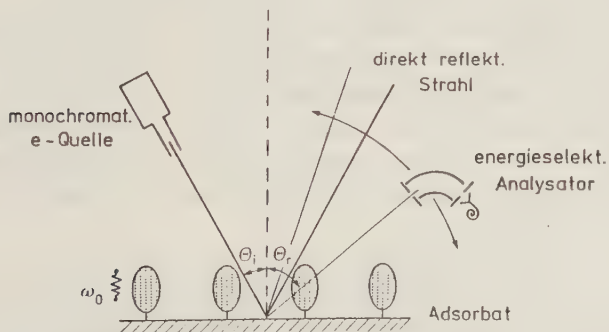


Abb. 4: Prinzip der Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Durch einen monochromatischen Strahl niederenergetischer Elektronen können an der Oberfläche adsorbierte Spezies zu Schwingungen angeregt werden, dabei wird die hierfür charakteristische Energie $\hbar\omega_0$ dem anregenden Elektron entzogen. Diese Energieverluste können durch energie-selektive Spektroskopie der von der Oberfläche zurückgestreuten Elektronen nachgewiesen werden. Unter der Voraussetzung, daß es eindeutig gelingt, die beobachteten Verluste rückschließend bestimmten Schwingungsmoden des gebundenen Komplexes zuzuordnen, können Aussagen über dessen Konfiguration und Symmetrie gefolgert werden.

Sowohl prinzipiell als auch im Experiment kann zwischen zwei Anregungsmechanismen unterschieden werden, der Dipolanregung und der Stoßstreuung.

Bei der Dipolanregung wechselwirkt das einfallende Elektron mit dem Feld eines (i.a. mit einer Molekülschwingung verknüpften) oszillierenden Dipolmomentes. Die im atomaren Maßstab große Reichweite solcher Felder führt zu Kleinwinkelstreuungen, wie unter Verwendung der 1. Bornschen Näherung leicht abgeleitet werden kann. (Diese sollte zwar für niederenergetische Elektronen keine adäquate Beschreibung darstellen, jedoch liefert die exakte Behandlung, z.B. bei /New 80/, qualitativ gleiche Ergebnisse.) Elektronen, die über diesen Prozeß Energie verloren haben, sind also in der direkten Umgebung des spiegelnd reflektierten Strahls (specular) zu finden; die Halbwertsbreite ihrer Winkelverteilung beträgt etwa $\hbar\omega_0/2E$ (E : kinet. Energie der Primärelektronen). Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang, daß das einfallende Elektron stets nur ein effektives Feld sieht, das sich aus der Überlagerung des echten Dipols mit seinem durch die Unterlage erzeugten Bilddipol ergibt. Dies führt zu einer Verstärkung der zur Oberfläche senkrechten Komponente ($p_{\perp} = p_{\perp 0} \cdot 2\epsilon/(\epsilon+1)$) und einer Abschwächung der parallelen Komponente ($p_{\parallel} = p_{\parallel 0} \cdot 2/(\epsilon+1)$). Speziell bei metallischen Substraten ergibt sich daraus für die Dipolstreuung zur IR-Spektroskopie analoge Auswahlregel, daß nur solche Schwingungen angeregt werden können, deren Dipolmoment eine zur Oberfläche senkrechte Komponente besitzt.

Bei der Stoßstreuung erfolgt die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle des adsorbierten Komplexes. Dabei kann das Elektron entweder einen "Stoß" auf das Molekül ausüben, oder es bildet mit ihm zusammen ein kurzlebiges und hoch angeregtes negatives Ion, welches es dann im ange-

regten Zustand hinterläßt. Bei diesen Prozessen können große k-Vektoren ausgetauscht werden, d.h. die emittierten Elektronen zeigen eine breite Winkelverteilung und werden gewöhnlich außerhalb des reflektierten Strahls (off-specular) detektiert. Es gelten keine allgemeingültigen, sondern nur symmetriebedingte Auswahlregeln. Vergleichende Messungen innerhalb und außerhalb des reflektierten Strahls können also zusätzliche Informationen über die Orientierung der Spezies relativ zur Oberfläche geben.

Die charakteristischen Energien von Molekülschwingungen liegen etwa zwischen 20 und 500 meV, ihr energetischer Abstand beträgt dabei häufig nur wenige meV. Die Intensität der Verluste liegt typischerweise bei 10^{-2} bis 10^{-5} , bezogen auf den elastisch reflektierten Strahl. Damit werden hohe Forderungen an Auflösungsvermögen und Untergrundverhalten eines Spektrometers gestellt. Als Standard gilt heute, daß die Halbwertsbreite des elastisch reflektierten Strahls - also der Apparatefunktion - $\lesssim 10$ meV betragen sollte und der Untergrund - bedingt durch Ausläufer des Primärpeaks - bei maximal 25 meV unter die 1% Grenze fällt. Das für die Arbeit verwendete EELS-Spektrometer ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

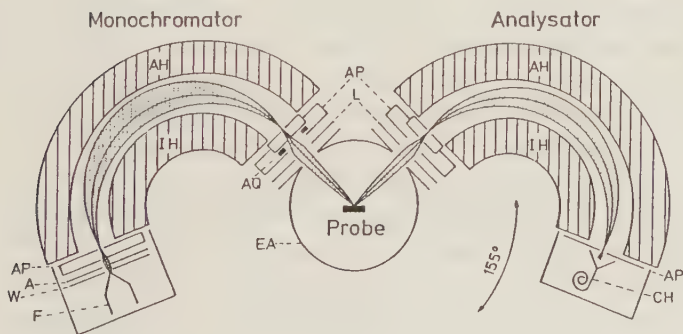


Abb. 5: Schematische Darstellung des EELS-Spektrometers

AH: Äußere Hemisphäre, IH: Innere Hemisphäre, F: Filament,
W: Wehnelt-Blende, A: Anode, AP: Aperturblende, L: Linse,
AQ: Ablenk-Quadrupole, CH: Channeltron, EA: Elektrische
Abschirmung

Es besitzt - wie jedes EELS-taugliche Spektrometer - neben dem Analysator noch einen Monochromator, da thermisch erzeugte Elektronen eine Energieverteilung in der Größenordnung von 300 meV besitzen. Beide energie-selektiven Elemente sind hier im Prinzip baugleich (150° - Kugelsektor-analysatoren, $r = 50$ mm, $s = 0,5$ mm). Sie wurden mit Vorverzögerung bei Paßenergien von 0,45 bis 0,70 eV betrieben, woraus sich eine Gesamtauflösung von etwa 3 bis 5 meV errechnen läßt. Die Primärenergie betrug i.a. 5 eV (unkorrigiert). Der Nachweis der Elektronen erfolgte im Zählmodus mit einem Channeltron als Detektor (maximale Zählrate: $3 \cdot 10^5$ C/s, Dunkelzählrate: < 1 C/s). Durch eine integrierte Heizung wurde das gesamte Spektrometer im Betrieb stets auf einer Temperatur von ca. 120° gehalten, um unkontrollierbare Veränderungen der Austrittspotentiale durch Gasadsorption zu vermindern.

Der Analysator ist drehbar gelagert ($\Delta\varphi = 155^\circ$). So konnten off-specular-Messungen durchgeführt werden ohne die Probenstellung und damit den vom anregenden Strahl erfaßten Bereich zu ändern. Außerdem war es zu Justierzwecken möglich, ohne Reflexion an der Probe den Strahl direkt vom Monochromator in den Analysator zu richten. Ein Spektrum dieses "direkten Strahls" spiegelt am besten die Güte des Spektrometers bzw. der Justierung wider. Abb. 6 zeigt, daß in dieser Betriebsart die theoretisch erwartete Auflösung annähernd erreicht werden kann bei gleichzeitig hervorragendem Untergrundverhalten. Abb. 7A gibt dagegen das typische Spektrum einer sauberen Probe wieder. Neben einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens ist eine deutliche Anhebung des Untergrunds feststellbar. Besonders störend erweist sich dabei der "Buckel" zwischen 30 und 100 meV. Er stammt wahrscheinlich von Primärelektronen, die an der äußeren Hemisphäre des Analysators reflektiert werden und so bei niedrigen Energien den Austrittsspalt passieren können. Dieser Effekt wurde auch bereits bei anderen Spektrometern beobachtet [Leh 77].

Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks variierte - ebenso wie der genaue Verlauf des Untergrunds - deutlich mit der jeweiligen Präparation und Justierung der Probe, jedoch konnten bei fast allen Messungen Werte zwischen 6 und 9 meV erzielt werden.

Die Güte der gemessenen Spektren hing auch stark von äußeren Einflüssen ab. So erzeugte der Antrieb der Turbomolekularpumpe im Betrieb elektromagnetische Wechselfelder, welche zu einer drastischen Erhöhung des

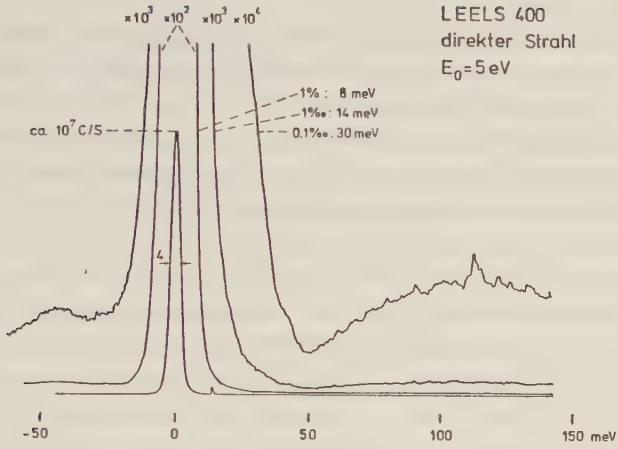


Abb. 6: EELS-Spektrum des direkten Strahls

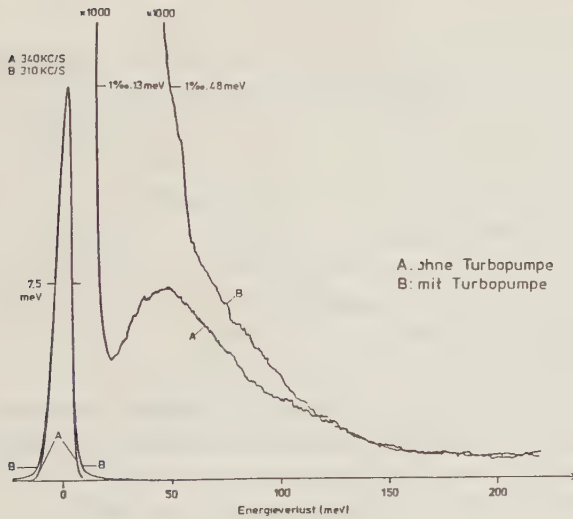


Abb. 7: EELS-Spektrum der sauberen Probe

Untergrunds führten (Abb. 7B). Da es nicht gelang, diese Felder ohne großen Aufwand abzuschirmen, wurde die Pumpe während der Datenaufnahme durch ein Ventil vom System abgetrennt und ausgeschaltet. (Der in Kap. II angegebene Arbeitsdruck konnte dabei zwischenzeitlich durch die beiden anderen Pumpen aufrechterhalten werden.) Auch der Betrieb anderer elektrischer Geräte in der Umgebung der Apparatur führte zu einer künstlichen Anhebung des Untergrunds.

Die gemessenen Spektren erstreckten sich i.a. über einen Bereich von 500 meV bei einer Meßzeit von 50 min (Zeitkonstante der Zählelektronik: 3 bis 10 sec). Sie wurden direkt auf einen Schreiber ausgegeben und ohne besondere Nachbearbeitung in die Arbeit übernommen. Nach Abschluß der Messungen wurden Spektrometersteuerung und Datenaufnahme mit einem Apple-IIe-Mikrocomputer gekoppelt, um v. a. die Möglichkeit zu besitzen, mehrere Spektren zur Rauschverbesserung mitteln zu können. Allerdings kann dieses System für die vorliegende Arbeit nicht mehr zum Zuge.

2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen ist die wohl verbreitetste Methode zur Untersuchung von Ordnungszuständen an Festkörperoberflächen, da die Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung atomarer Gitterabstände liegt und ihre Eindringtiefe nur wenige Atomlagen beträgt. Das Experiment beinhaltet dabei verschiedene Informationsquellen:

Aus der Geometrie des Beugungsbildes kann direkt auf die Translations-symmetrie der Oberfläche geschlossen werden.

Die Intensität der Reflexe gemessen als Funktion der Energie der einfallenden Elektronen $I(E)$ beinhaltet alle Informationen zur Struktur der Einheitszelle, welche allerdings nur durch sehr aufwendige, vergleichende Rechnungen zu extrahieren sind. Gemessene $I(E)$ -Spektren stellen aber auch sozusagen den "fingerprint" eines Ordnungszustandes dar, aus dessen direktem Vergleich mit anderen Spektren auf Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede von Strukturen geschlossen werden kann /Mue 84/.

Die Form bzw. das Profil einzelner Reflexe schließlich spiegelt den Grad der Ordnung bzw. ihre Störungen an der Oberfläche wider (/Hen 77/ und dort enthaltene Zitate).

Bei einem typischen LEED-Experiment werden Elektronenenergien zwischen 20 und 500 eV benutzt, der Strahlstrom beträgt dabei etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$, woraus sich eine Belastung der Oberfläche in der Größenordnung von 10^{-3} A/cm^2 ergibt. (Zum Vergleich EELS: $E \sim 5 \text{ eV}$, $I < 10^{-10} \text{ A} \rightarrow j < 10^{-9} \text{ A/cm}^2$). Sowohl Energie als auch Dosis können bei empfindlichen Systemen zu irreversiblen Veränderungen führen wie elektronenstrahlinduzierter Desorption, Aufbrechen von Molekülbindungen und Platzwechselvorgängen /Pan 81/. Abb. 8 zeigt für die hier untersuchten Adsorbate die zeitliche Abnahme der Intensität eines 2×2 -Überstruktur Reflexes (verschiedene Skalen beachten!) Bei diesen Systemen führt die Bestrahlung zum Zerfall der Spezies, wie Abb. 9 am Beispiel des Äthylens demonstriert.

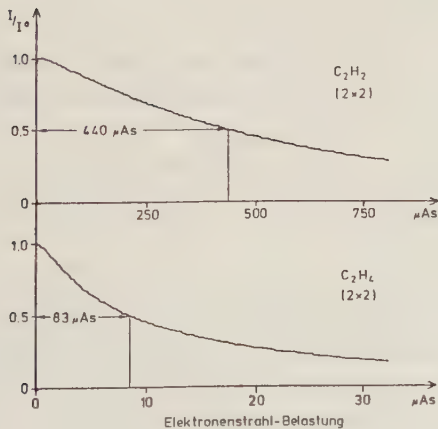


Abb. 8: Intensitätsabnahme von Überstruktur-Reflexen als Funktion der Elektronenstrahl-Belastung

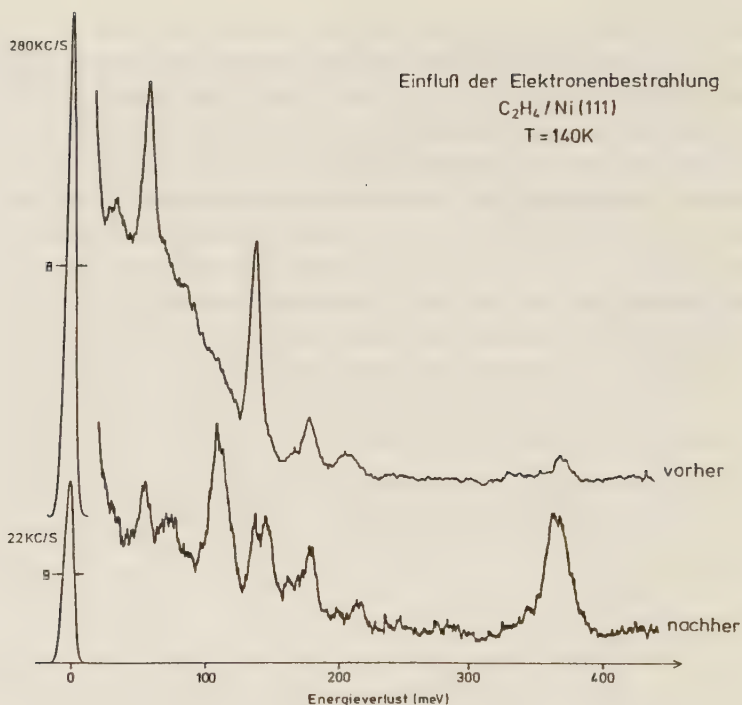


Abb. 9: Elektronenstrahl-induzierter Zerfall von Äthylen

Aus den genannten Fakten ergab sich somit die Notwendigkeit, alle LEED-Messungen schnell und mit reduziertem Strahlstrom durchzuführen. Deshalb wurde das LEED-Bild gewöhnlich mit Hilfe einer Restlicht-Verstärkernkamera (TYC 9A, Fa. Bosch) aufgenommen - wodurch der Primärstrom etwa um den Faktor 30 reduziert werden konnte - und auf einem Videorecorder zwischengespeichert. Die Auswertung der Bandaufnahmen erfolgte anschließend mit Hilfe eines im Institut entwickelten, rechnergestützten LEED-TV-Meßverfahrens /Hei 84, Hnz 82/. In Kombination mit dem Videorecorder erlaubte es dieses System, sämtliche Intensitätsspektren (0-512 eV, 0,5 eV-Schritte) einer geordneten Struktur aus einem einzigen Adsorptions-experiment bei einer Gesamtbelastung von wenigen 10^6 As zu gewinnen.

Die Messung eines Profils konnte in der Zeit eines TV-Halbbildes, also in 20 msec, durchgeführt werden, allerdings wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses i. a. mehrere (8-64) aufeinanderfolgende Profile gemittelt. Im Falle des empfindlicheren Äthylens wurden auch die LEED-Bilder vom Monitor abphotographiert, wodurch sich deren schlechtere Qualität erklären läßt.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß bei allen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen LEED-Daten ein möglicher Einfluß des Elektronenstrahls - sofern er nicht speziell das Ziel der Untersuchung darstellt (vgl. Abb. 8) - in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Die kurze für die Messung verfügbare Zeit, verbunden mit der niedrigen Primärstrahlintensität brachte aber auch verschiedene experimentelle Schwierigkeiten v. a. bei der Aufnahme von Intensitätsspektren mit sich, welche eigentlich untypisch für das vorstehend beschriebene Meßsystem sind.

Der Einsatz von Restlichtverstärkerkamera und Bandgerät führten gegenüber der Direktmessung mit einer herkömmlichen Videokamera etwa zu einer Verdoppelung des Rauschpegels bei gleichzeitiger Reduzierung des dynamischen Bereichs von etwa 10^3 auf 10^2 .

Aufgrund der Kürze der verfügbaren Meßzeit konnte der senkrechte Einfall des Primärstrahls (die Spektren wurden stets nur für senkrechten Einfall gemessen) nach Adsorption nicht mehr korrigiert werden, was in einigen Fällen zu leichten Unterschieden in den relativen Peakintensitäten von eigentlich äquivalenten Reflexen führte. Aus diesem Grund wurden stets alle symmetrisch entarteten Reflexe einzeln gemessen und anschließend gemittelt. Durch dieses Verfahren sollte nach /Hnz 82, Dav 82/ in guter Näherung der Einfluß eines nur geringfügig schrägen Einfalls eliminiert werden.

Die Messung der Primärstrahlintensität war wegen der geringen verwendeten Ströme ebenfalls erschwert. Die übliche Methode, den Verlust aus dem Stromkreis der Kanonenversorgung zu bestimmen, versagte hier, da während eines Energiescans zusätzliche Ladeströme fließen, welche bei so empfindlichen Messungen nicht vernachlässigt werden konnten. So wurde stattdessen der Probenstrom gemessen bei einer angelegten Saugspannung von ca. 200 V (um den Verlust von Sekundärelektronen zu vermeiden). Diese Messung erfolgte jeweils direkt im Anschluß an die Aufzeichnung des

Energiescans in der Hoffnung, daß sich die Emission der Kanone in der kurzen Zeit nicht ändert.

So muß zusammenfassend eingeräumt werden, daß die vorgestellten I(E)-Spektren sicher nicht den Charakter von Präzisionsmessungen besitzen können. Sie sollten aber dennoch v. a. aufgrund der Größe des gemessenen Energiebereichs (150 - 450 eV) als hinreichende Basis für eine Strukturanalyse dienen können.

3. Augerelektronenspektroskopie (AES)

Der Augerprozeß basiert auf der Rekombination eines inneren Lochs (A) im Atom mit einem energetisch höher liegenden Elektron (B). Die dabei freiwerdende Energie kann auf ein weiteres Elektron (C) übertragen werden, das als sogenanntes Auger-Elektron den Festkörper verlassen kann. Seine kinetische Energie ergibt sich in gröbster Näherung als Differenz der Bindungsenergien der beteiligten Niveaus: $E_{\text{kin}} = E_A - E_B - E_C$. Sie ist damit charakteristisch für jedes Element. Die Augerelektronenspektroskopie wird daher hauptsächlich zum Elementnachweis an Oberflächen eingesetzt. Aufgrund der im Monolagenbereich meist gegebenen Linearität zwischen Konzentration und Signalstärke eignet sie sich bei Adsorptionsexperimenten vom Prinzip her ausgezeichnet zur Bestimmung relativer Bedeckungsdichten. Im Fall, daß Valenzelektronen am Auger-Prozeß beteiligt sind, gibt eine Analyse der genauen Linienform zudem Aufschluß über den Bindungszustand des untersuchten Atoms /Wei 81/.

Zum Nachweis der emittierten Auger-Elektronen diente der Analysator des EELS-Spektrometers; die zugehörige Versorgung wurde dabei auf Modulationsbetrieb geschaltet. Die Anregung der Primärlöcher erfolgte mit Hilfe einer separaten 5 kV-Elektronenkanone, welche durch eine Öffnung in der magnetischen Abschirmung am Monochromator vorbei auf die Probe zielte. Um die Lebensdauer des Channeltrons durch die bei AES auftretenden großen Ströme nicht unnötig zu verkürzen, durfte hierbei der Analysator nur im kalten Zustand eingesetzt werden. Durch die mehrstündigen Abkühl- bzw. Aufheizzeiten war deshalb ein direktes Umschalten zwischen EELS und AES nicht möglich.

Der kleine Akzeptanzwinkel des Analysators ($0,7^\circ$) führte auch bei AES zu einer hervorragenden Energieauflösung, jedoch bedingte die damit verknüpfte geringe Intensität der Signale den Einsatz eines großen Primär-

strahlstromes (ca. 30 μA) sowie lange Meßzeiten. Damit wurde die Anwendbarkeit der Augerelektronenspektroskopie in dieser Arbeit beschränkt auf die Untersuchung von elektronenstrahlungsempfindlichen statischen Systemen (Kap. IV 4) und die Bestimmung der Probenreinheit (Kap. II).

IV. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ZUM ADSORPTIONSVERHALTEN DER MOLEKÜLE

Sowohl Acetylen als auch Äthylen zeigen auf der Ni(111)-Fläche - abhängig von Bedeckungsgrad, Temperatur und Probenvorbehandlung - verschiedene, teilweise aus der Literatur noch nicht bekannte Ordnungszustände. In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Phasen charakterisiert und die verschiedenen beobachteten Phasenübergänge beschrieben. Zur Abrundung der Ergebnisse werden im letzten Teilkapitel Messungen zur thermisch aktivierten Fragmentierung der Moleküle vorgestellt.

1. Strukturen des Acetylens

a. Reinphasen

Bei der Adsorption von Acetylen auf der sauberen Ni(111)-Fläche (Abb. 10a) konnten mit Hilfe von LEED drei grundsätzlich verschiedene Ordnungszustände gefunden werden. Unterhalb von 200 K zeigt das Beugungsbild ab etwa 2,5 L*) Angebot einen "strukturierten Ring" (Abb. 10b). Das Auftreten eines solchen Ringes deutet auf einen wohldefinierten Nächst-Nachbar-Abstand der Moleküle hin bei gleichzeitigem Fehlen einer langreichweitigen Ordnung. Im Temperaturbereich von 200 - 370 K entsteht zunächst bei einem Angebot von ca. 3 L eine (2x2)-Überstruktur (Abb. 10c). Bei weiterer Gaszugabe entwickelt sich unterhalb von 320 K allmählich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (Abb. 10d). Oberhalb von 320 K bildet sich diese Phase nicht mehr aus, stattdessen wird bei höherem Angebot das Anwachsen eines diffusen Untergrundes bei gleichzeitigem langsamen Verschwinden der (2x2)-Reflexe beobachtet. (Beginnender Zerfall der Moleküle, vgl. Kap. IV.4). Das Auftreten der (2x2)-Struktur und ihr weiterer Zerfall bei höherem Angebot und Temperaturen über 300 K sind aus der Literatur bekannt (z.B. /Dem 77/, /Hem 79/). Darüber hinaus wird in /Cat 79/ - übereinstimmend mit unseren Ergebnissen - von einem "diffusen, halbzahligen Ring" bei 110 K und einer mit der (2x2)-koexistierenden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase bei 250 K berichtet.

*) L: Langmuir; 1 L $\hat{=}$ $1 \cdot 10^{-6}$ Torr*sec

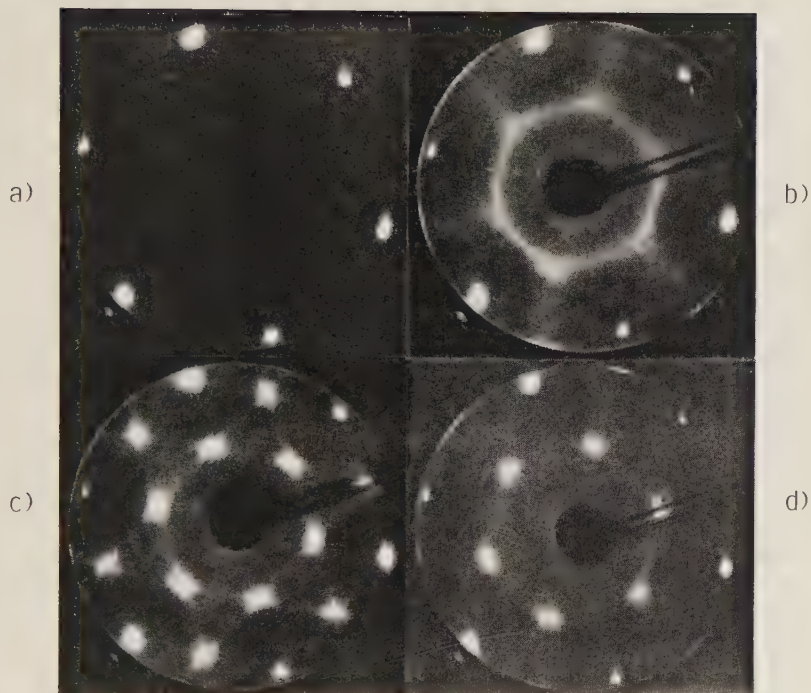
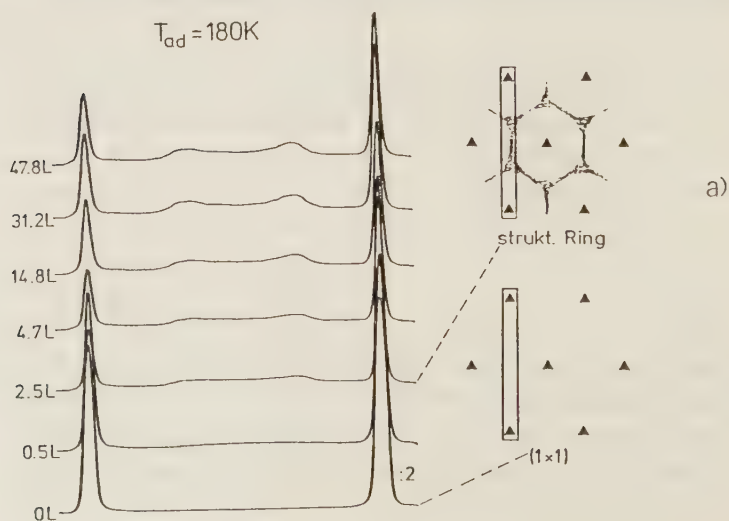


Abb. 10: Fotos von

- a) saubere Ni(111)(1x1)-Struktur, b) strukturierter Ring
 c) (2x2)-Struktur, d) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur
 (Primärenergie: 70 eV; Stabilitätsbereiche der Phasen:
 siehe Text und Abb. 12)

(Nach unseren Erfahrungen kann die dabei angeführte Dosis von 5 L auch nicht zur vollständigen Ausbildung der $\sqrt{3}$ -Struktur führen.) Nicht in Einklang mit unseren Beobachtungen stehen dagegen Berichte vom Auftreten einer (2x2)-Struktur bei 150 K /Iba 81/ bzw. vom Fehlen einer geordneten Struktur bei Raumtemperatur /Ber 78/.

Um die Ausbildung der einzelnen Strukturen besser verfolgen zu können, wurden bei verschiedenen Temperaturen LEED-Profilmessungen als Funktion des Angebots durchgeführt (Abb. 11a-c). Alle dargestellten Profile wurden bei konstanter Energie aufgezeichnet, die Schnittrichtung ist längs der in den schematischen Beugungsbildern eingezeichneten Fenster zu sehen. (Zur Rauschverbesserung ist jeweils über einen kleinen Bereich senkrecht zur Schnittrichtung - etwa die hier dargestellte Fensterbreite - integriert.) Bei 180 K (Abb. 11a) bildet sich ab etwa 2,5 L der strukturierte Ring, dessen Intensität mit höherem Angebot nur noch an den Reflexpositionen der $\sqrt{3}$ -Struktur etwas zunimmt. Möglicherweise ist hierin ein allerdings unvollständiger Übergang zur geordneten Phase zu sehen. Wird bei einer Temperatur von 260 K adsorbiert (Abb. 11b), entsteht knapp unter 3 L sehr schnell eine wohlgeordnete (2x2)-Struktur. Im weiteren Verlauf nimmt die Intensität ihrer Reflexe wieder langsam ab (quantitative Beschreibung in Kap. IV. 1b) bei gleichzeitiger Entwicklung der $\sqrt{3}$ -Phase. Auffallend ist bei letzterer die große Halbwertsbreite und die unsymmetrische Form der Reflexprofile, worauf am Ende dieses Kapitels noch einmal eingegangen wird.



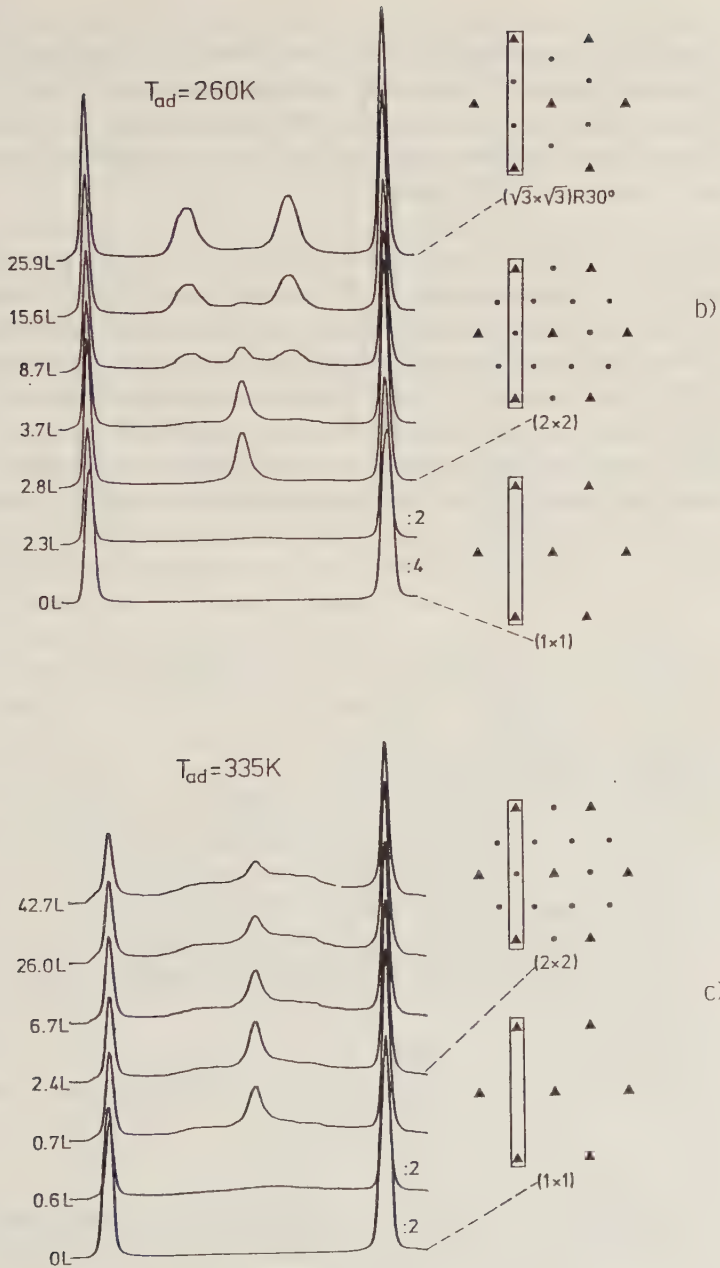


Abb. 11: LEED-Profilmessungen als Funktion des C_2H_2 -Angebots bei verschiedenen Temperaturen

Bei einer Kristalltemperatur von 335 K (Abb. 11c) entwickelt sich die (2x2)-Struktur bei geringerem Angebot (0,7 L), allerdings ist hier schon in der Anfangsphase ein geringfügig erhöhter Untergrund festzustellen. Dieser wächst im weiteren an bei gleichzeitiger Rückbildung der (2x2)-Reflexe. Der Prozeß führt schließlich bei sehr großem Angebot (100 L) zur vollständigen Aufhebung der (2x2)-Ordnung.

Aus einer größeren Anzahl solcher Profilmessungen wurde ein Strukturdiagramm (Abb. 12) abgeleitet, das noch einmal graphisch die experimentellen Bedingungen zur Ausbildung der verschiedenen Strukturen zusammenfaßt. Neben den bisher getroffenen Aussagen kann daraus abgelesen werden, daß sich im Bereich von 250 - 300 K die $\sqrt{3}$ -Phase schneller stabilisiert. Es zeigt weiterhin, daß die (2x2)-Struktur zwischen 300 und 350 K bereits bei deutlich niedrigerem Angebot zu beobachten ist und über 330 K eine mit Erhöhung der Temperatur verbundene verminderte Stabilität gegenüber dem thermischen Zerfall besitzt.

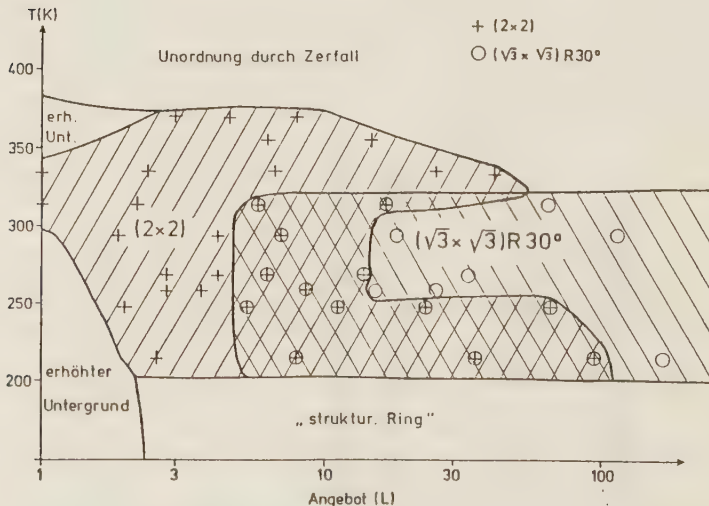


Abb. 12: Auftreten der verschiedenen Phasen als Funktion von Temperatur und C_2H_2 -Angebot. (Die eingezeichneten Phasengrenzen dienen nur zur Verdeutlichung. In Wahrheit verlaufen die Übergänge fließend.)

Es sei abschließend angemerkt, daß aus diesem Strukturdiagramm kein Phasendiagramm im eigentlichen Sinne abgeleitet werden kann, da der Haftkoeffizient sowohl vom Angebot als auch von der Temperatur abhängen kann. (Eine nachträgliche Bestimmung des Bedeckungsgrades mit AES war aus den in Kap. III.3 angeführten Gründen nicht möglich.)

Zur Klärung der Frage, ob das Auftreten verschiedener Strukturen mit der Existenz unterschiedlicher Spezies an der Oberfläche verknüpft ist, wie das beispielsweise von Rh(111) /Dub 80/ her bekannt ist, wurden EELS-Spektren zu den jeweiligen Phasen aufgenommen (Abb. 13a-c). Der direkte Vergleich zeigt, daß alle Spektren hinsichtlich der Zahl, der relativen Intensität und der ungefähren energetischen Lage der beobachteten Verluste miteinander übereinstimmen. Die kleinen auftretenden Peakverschiebungen können durch die geänderte laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen erklärt werden. Es kann deshalb unzweifelhaft gefolgert werden, daß alle gefundenen Strukturen verschiedene Ordnungsphasen desselben C_2H_2 -Oberflächenkomplexes darstellen. Eine Interpretation der Verluste zur Charakterisierung der Spezies wird in Kap. V.1 durchgeführt.

Eine Gegenüberstellung zu Spektren anderer Autoren (Abb. 13d, e) zeigt ebenfalls recht gute Übereinstimmung. Während bei /Ber 79/ (Abb. 13d) die kleinen Verluste bei 135 und 172 meV wohl aufgrund ungenügender Auflösung nicht nachgewiesen werden, bestätigen unsere Spektren bzgl. Zahl und energetischer Lage der beobachteten Verluste die Messungen von /Iba 81/ (Abb. 13e). Die relativen Intensitäten zeigen dagegen große Unterschiede, im besonderen der Verlust bei 153 meV, der im Spektrum von /Iba 81/ dominiert. Gemäß einer von /She 85/ durchgeführten Klassifizierung von EELS-Spektren nach energetischer Lage und relativer Intensität der Verluste müßte daraus auf unterschiedlich gebundene Spezies geschlossen werden. Allerdings erscheint das Heranziehen von Peakintensitäten fragwürdig beim Vergleich von Spektren, welche mit verschiedenen Spektrometertypen und Meßanordnungen aufgenommen wurden. Unsere Messungen zeigen z.B., daß gerade die Intensität des Verlusts bei 153 meV stark vom Einfallswinkel abhängt; sie erhöht sich relativ zum 108 meV-Peak etwa um den Faktor 4, wenn der Winkel von üblicherweise 27,5° auf 60° vergrößert wird. (Der bei /Iba 81/ verwendete Winkel von 78° konnte in unserer Anordnung nicht erreicht werden, jedoch ist ein weiteres Anwachsen der Peakintensität durchaus denkbar.) Darüber hinaus zeigen winkelabhängige Messungen von /Iba 81/, daß die Intensitätsverteilung des 153 meV-Verlustes ein extremes

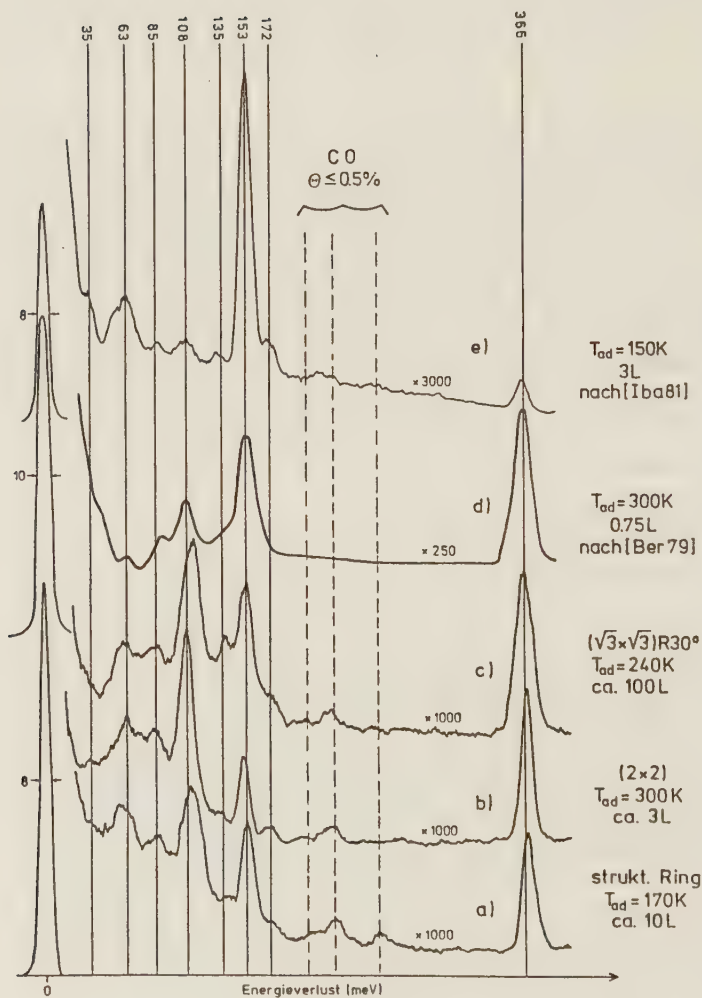


Abb. 13: EELS-Spektren (specular) der verschiedenen beobachteten Phasen des Acetylens im Vergleich zu Literaturspektren

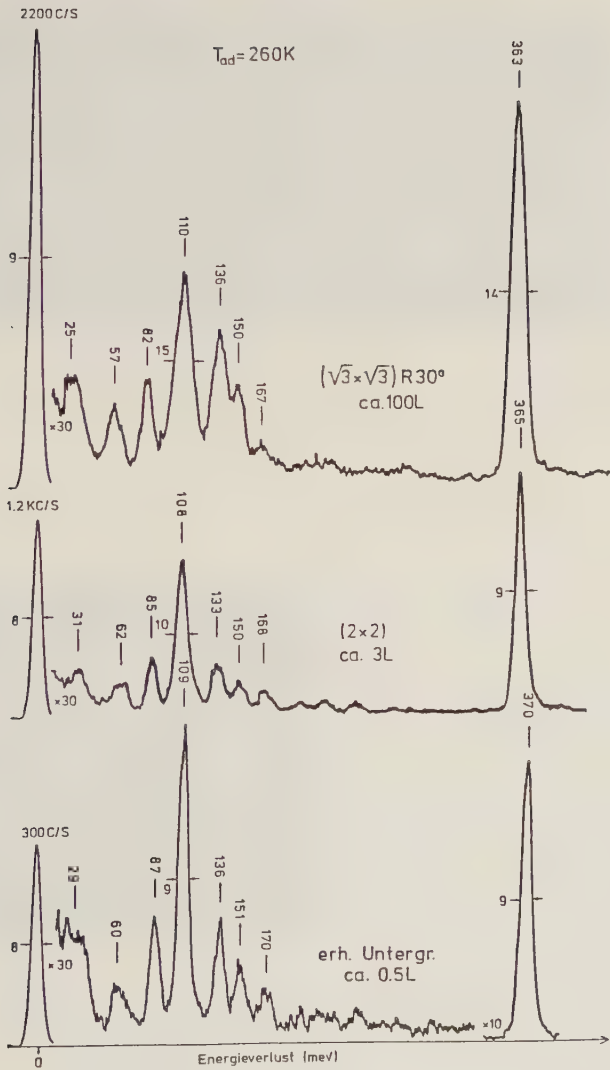


Abb. 14: EELS-Spektren (off-specular) für verschiedenes C_2H_2 -Angebot

Maximum in Richtung des spiegelnd reflektierten Strahls besitzt. Bereits bei einer Abweichung von 1° verringert sich seine Intensität um eine ganze Größenordnung. In solchen Fällen können Unterschiede in der Winkelakzeptanz von Spektrometern zu deutlichen Intensitätsunterschieden im Spektrum führen. Somit lassen sich zumindest für diesen speziellen Fall die Diskrepanzen in den relativen Intensitäten sehr gut zurückführen auf den unterschiedlichen Einfallswinkel sowie auf die bei /Iba 81/ geringere Winkelakzeptanz des Spektrometers. Es wird also davon ausgegangen, daß alle Spektren (Abb. 13a-e), im Gegensatz zu den Ausführungen von /She 85/ den gleichen Acetylen-Oberflächenkomplex charakterisieren.

Im weiteren werden noch diverse Besonderheiten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorgestellt. Wie anhand von Abb. 13c bereits zu erkennen ist, zeigen die Verluste bei etwa 108 und 366 meV größere Halbwertsbreiten als z.B. bei der (2×2) -Struktur. Dies wird durch off-specular-Messungen für verschiedene Bedeckungen (Abb. 14) noch einmal verdeutlicht. Eine genaue Auswertung von specular- und off-specular-Spektren zeigt, daß zumindest der Verlust bei 136 meV ebenfalls verbreitert ist, wahrscheinlich dagegen nicht der Peak bei 150 meV! Die Frage, ob es sich hier um kontinuierliche Verbreiterungen handelt oder um nicht aufgelöste Peaksplitten kann anhand der vorliegenden Messungen nicht eindeutig geklärt werden.

Auch im LEED-Bild können bei genauer Betrachtung zusätzliche Feinstrukturen erkannt werden. So zeigen die Überstrukturreflexe v.a. bei niedriger Energie kein radialsymmetrisches Profil, sondern eine mehr hufeisenförmige Intensitätsverteilung, deren Orientierung zudem von der Energie abhängt (Abb. 15a, b). Weiterhin werden bei Energien unter 50 eV vier in Richtung der Überstrukturreflexe weisende Satelliten um die in 1. Beugungsordnung entstehenden Hauptstrukturreflexe beobachtet. Da deren Beugungswinkel bei den betrachteten Energien noch zu groß sind, um von der LEED-Optik erfaßt zu werden, sind sie nur unter schrägem Einfall nach Verdrehung der Probe nachzuweisen (Abb. 16a). Aus Profilmessungen (Abb. 16b) kann ermittelt werden, daß sie eine deutlich größere Breite als die Hauptstrukturreflexe besitzen; ihr Abstand von diesen wurde zu $0.105 - 0.135$ der Länge eines reziproken Ni(111)-Einheitsvektors bestimmt. (Eine genauere Eingrenzung war aufgrund der beim Verdrehen der Probe auftretenden Bildverzerrungen nicht möglich.)

Eine ausführliche Diskussion der vorstehend angeführten Auffälligkeiten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase und ihrer möglichen Ursachen wird in Kap. V.3 durchgeführt.

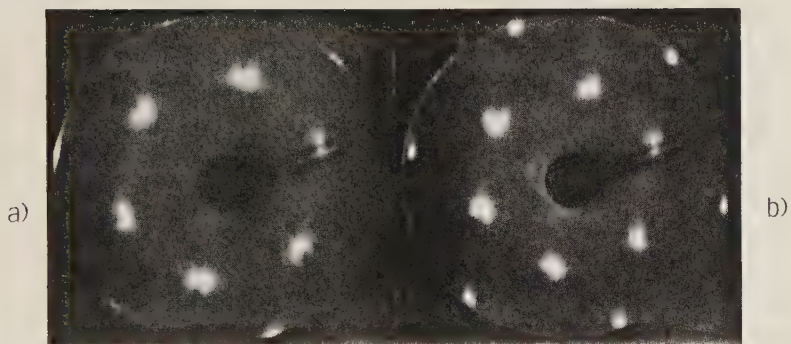


Abb. 15: Fotos der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase bei a) 48 eV
b) 63 eV

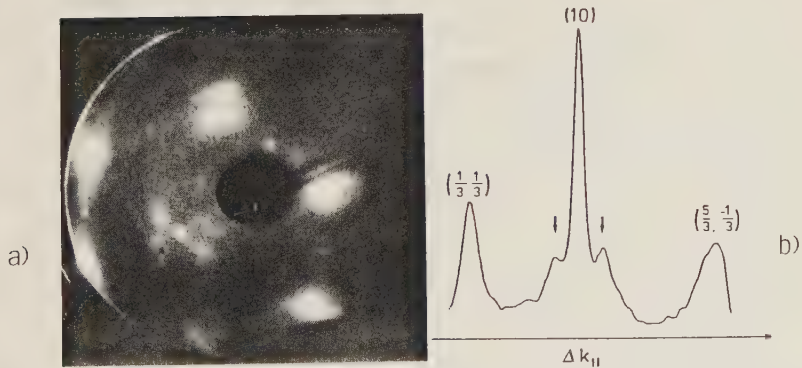


Abb. 16: "Satelliten" um die Hauptstrukturefle bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase
a) Foto (39 eV, nicht-senkrechter Einfall)
b) Profilmessung

b. Übergänge zwischen den Phasen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die reinen Phasen des Acetylens auf der sauberen Ni(111)-Fläche besprochen wurden, sollen im folgenden einige Ergebnisse zum Übergang zwischen den Phasen vorgestellt werden. Da deren Ausbildung sowohl vom Angebot als auch der Probertemperatur abhängt, können diese Übergänge durch Variation jedes einzelnen der Parameter induziert werden.

Ein grober Überblick zur Entwicklung der verschiedenen Phasen mit zunehmendem Angebot wurde bereits anhand der Profilmessungen (Abb. 11) gewonnen. Als besonders interessant erweist sich dabei der Bereich zwischen 200 und 300 K, da hier zwei verschiedene geordnete Strukturen zu beobachten sind, deren Ausbildung und Übergang nochmals genauer betrachtet werden soll.

Abb. 17a zeigt die Intensität von (2x2)-bzw. $\sqrt{3}$ -Überstrukturreflexen als Funktion des Angebots. Die Entwicklung der (2x2)-Phase beginnt bei etwa 2,0 L und erreicht ihr Maximum bei 2,8 L. Exakt mit diesem sehr scharfen Maximum fällt der Beginn der Entstehung von $\sqrt{3}$ -Reflexen zusammen. (Die kleine zuvor an dieser Stelle gemessene Intensität stammt von diffusen Strukturen des Untergrunds und hat nichts mit der Ausbildung der $\sqrt{3}$ -Phase zu tun.) Es drängt sich deshalb die Vermutung auf, daß die (2x2)-Phase noch in der Entwicklung durch die parallele Entstehung der $\sqrt{3}$ -Struktur gestört und damit eventuell auch an der Vervollkommnung ihrer Ordnung gehindert wird. Ein weiteres Indiz für diese Annahme ist darin zu sehen, daß die (2x2)-Struktur direkt vor Entstehen der $\sqrt{3}$ -Reflexe noch "Streaks" im Beugungsbild zeigt (Abb. 10c), die ebenfalls auf eine unvollständig ausgebildete Ordnung schließen lassen.

Die Entwicklung der $\sqrt{3}$ -Struktur schwächt sich nach anfänglich schneller Intensitätszunahme der Reflexe im weiteren Verlauf immer mehr ab, so daß sie selbst nach einem Angebot von 25 L noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann. Ganz parallel dazu verläuft die Abnahme der Intensität der (2x2)-Reflexe. Eine Analyse ihrer Halbwertsbreiten in diesem Bereich liefert zusätzliche Informationen zum Verständnis des an der Oberfläche ablaufenden Prozesses. (Wegen der in Kap. IV.1a beschriebenen asymmetrischen Form der $\sqrt{3}$ -Reflexe ist für diese eine Halbwertsbreite nicht sinnvoll definierbar und kann daher auch nicht zur Auswertung herangezogen werden.)

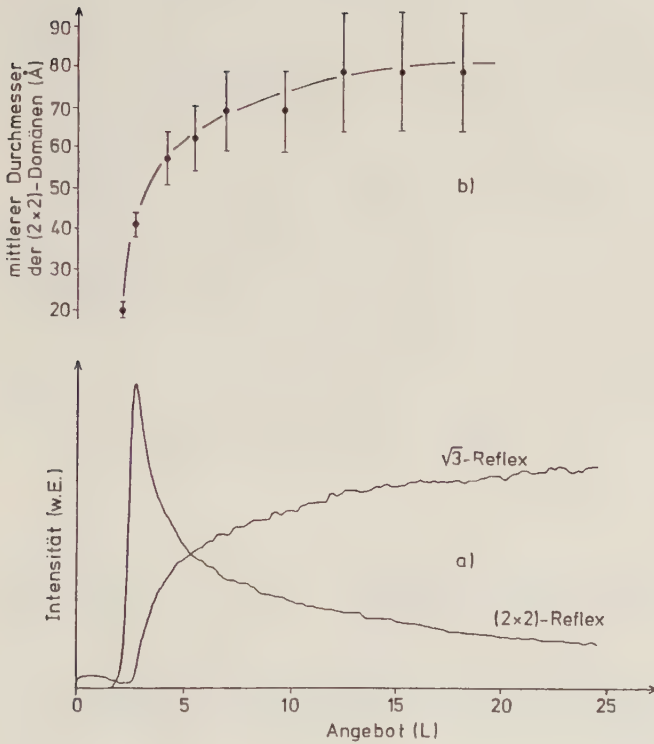


Abb. 17: Übergang $(2 \times 2) \rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ als Funktion des C_2H_2 -Angebots in LEED ($T = 260 \text{ K}$)
a) Intensitäten von Überstrukturreflexen
b) mittlerer Durchmesser der (2×2) -Domänen

Unter der relativ gut erfüllten Annahme gaußförmiger Reflexprofile wurde gemäß /Sch 83/ der Einfluß der apparativen Verbreiterung eliminiert und aus den so erhaltenen korrigierten Halbwertsbreiten auf die mittlere Größe der (2×2) -Domänen in den verschiedenen Stadien geschlossen (Abb. 17b).

Während der Ausbildung der (2x2)-Struktur entstehen zunächst kleine Domänen, die dann sehr schnell wachsen und im Maximum der Intensität einen mittleren Durchmesser von etwa 40 Å erreichen. Im weiteren Verlauf nimmt bei Abnahme der Reflexintensität die mittlere Größe der (2x2)-Domänen noch weiter zu. Nun ist es physikalisch kaum vorstellbar, daß die an der Oberfläche immer weniger werdenden (2x2)-Domänen (wegen der Intensitätsabnahme), bei gleichzeitiger Koexistenz von Bereichen mit $\sqrt{3}$ -Ordnung, trotzdem weiter zusammenwachsen können. Die Beobachtungen werden deshalb dahingehend interpretiert, daß die Umwandlung der Ordnung einerseits domänenweise vor sich geht, andererseits die Stabilität einer Domäne gegenüber einer solchen Reorganisation mit ihrer Größe zunimmt. Unter dieser Prämisse würden also kleinere Domänen leichter umgeordnet als größere, was ebenfalls eine Zunahme ihres mittleren Durchmessers als Funktion des Angebots zur Folge hätte. Diese Annahme erklärt auch zwanglos die aus dem Intensitätsverlauf abzulesende stete Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit (Abb. 17a).

Der bisher beschriebene Phasenübergang wurde auch mit EELS verfolgt am Beispiel der Entwicklung von Amplitude und Halbwertsbreite des Verlustes bei 366 meV als Funktion des Angebots *) (Abb. 18). Seine Amplitude nimmt zuerst linear mit dem Angebot zu bei im Rahmen der Meßgenauigkeit konstanter Halbwertsbreite. Ihr Maximum erreicht sie im Bereich der Ausbildung der (2x2)-Struktur. Parallel zu der in Abb. 17 beobachteten Entwicklung der $\sqrt{3}$ -Reflexe ist hier zwischen 3 und 5 L eine Zunahme der Halbwertsbreite festzustellen. Sie ist also eindeutig mit der Existenz der $\sqrt{3}$ -Phase verknüpft, wie bereits in Kap. IV.1a postuliert wurde. Ob sich das

*) Da sich die Probe bei diesem Experiment im Gegensatz zu den sonstigen Messungen während des Adsorptionsvorgangs im Spektrometer befand, mußte davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall der reale Gasdruck an der Oberfläche in einem anderen Verhältnis zum gemessenen Druck stand. Anhand einiger vergleichender Messungen wurde deshalb die Skala des Angebots in Abb. 18 umgeeeicht, trotzdem muß noch mit dem Auftreten kleinerer Diskrepanzen gerechnet werden.

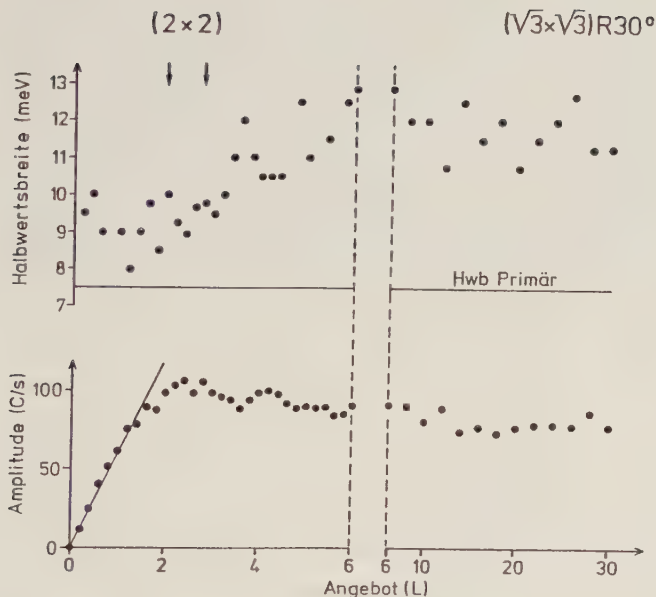


Abb. 18: Übergang $(2 \times 2) \rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ als Funktion des C_2H_2 -Angebots in EELS (Entwicklung von Amplitude und Halbwertsbreite des Verlusts bei ca. 366 meV; off-specular-Messung)

langsame Fortschreiten des Übergangs ebenfalls in der Halbwertsbreite widerspiegelt, kann aufgrund der beschränkten Auflösung nicht geklärt werden. Die Amplitude des Verlustpeaks zeigt dagegen auch noch bei größerem Angebot eine stetige Abnahme und erweist sich somit sensitiv auf den gesamten Verlauf des Phasenübergangs, wenn auch auf indirektere Weise als die LEED-Intensitäten.

Die andere eingangs erwähnte Methode, Phasenübergänge zu induzieren, ist die Variation der Temperatur. Als Beispiel hierfür zeigt Abb. 19 ausgehend von einem "strukturierten Ring" die Entwicklung der Intensität einzelner halb- bzw. drittelzahliger Reflexe (durch Fenster in den schematischen Beugungsbildern angezeigt) bei Durchlaufen einer annähernd linearen Temperaturrampe (ca. 3 K/s). Während anfänglich beide Fenster die leicht erhöhte Intensität des diffusen Rings anzeigen, entwickelt sich zwischen 200 und 280 K die $\sqrt{3}$ -Struktur. Daraus kann geschlossen werden, daß der bei ungeordneter Adsorption unterhalb von 200 K mit einem Angebot von nur wenigen Langmuir erreichbare Bedeckungsgrad zumindest dem der $\sqrt{3}$ -Phase entsprechen muß. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß das riesige Angebot, welches bei höheren Temperaturen zur Ausbildung der $\sqrt{3}$ -Struk-

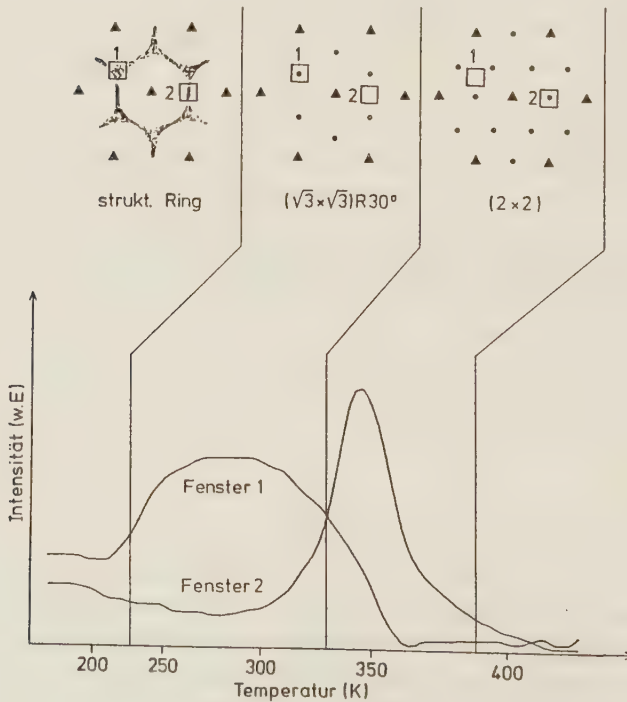


Abb. 19: Temperaturinduzierte Phasenübergänge bei C_2H_2

tur benötigt wird, weniger auf einen drastisch abnehmenden Haftkoeffizienten (im eigentlichen Sinne) zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf die Resistenz der (2x2)-Domänen gegenüber einer Umordnung. Bei der quasi ungeordneten Adsorption kann sich dagegen keine stabile (2x2)-Phase ausbilden und somit ist die Adsorption weiterer Moleküle auch nicht behindert.

Ab etwa 300 K beginnt der Zerfall eines Teils der Moleküle, wie anhand von EELS-Messungen gezeigt werden kann (vgl. Kap. IV.4). Damit verbunden ist ein struktureller Übergang zur (2x2)-Ordnung, der bei ca. 350 K abgeschlossen ist. Erstaunlicherweise kann sich trotz der an der Oberfläche zusätzlich vorhandenen Fragmente diese (2x2)-Struktur gut ordnen (relativ scharfe Reflexe bei nur leicht erhöhtem Untergrund). Da die Entmischung der Spezies unter Bildung separater Domänen eine kaum zu erwartende hohe Mobilität der Fragmente erfordern würde, erscheint es sinnvoller anzunehmen, daß innerhalb der (2x2)-Domänen noch genügend freier Raum zur Bindung der wahrscheinlich statistisch verteilten Zerfallsprodukte vorhanden ist, ähnlich, wie dies auch von /Cat 79/ vorgeschlagen wird.

Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Intensität der (2x2)-Reflexe wieder ab. Dies liegt jedoch nicht am weiteren Zerbauen der Moleküle, wie unveränderte EELS-Spektren zeigen, sondern an einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang, welcher im Gegensatz zu den anderen, durch Änderung der Temperatur induzierten Phasenübergängen reversibel verläuft. Der Grund für die erhöhte thermische Stabilität der übrig gebliebenen C_2H_2 -Spezies kann also nicht in der speziellen lateralen Anordnung der Moleküle in der (2x2)-Phase liegen, sondern muß allein durch ihre geringere Dichte bedingt sein. Erst bei Überschreitung von ca. 400 K zerbrechen alle C_2H_2 -Moleküle (vgl. Kap. IV.4).

c. Einfluß von Restgas bzw. CO-Voradsorption

Koadsorbiertes Restgas führt i.a. lediglich zu erhöhter Unordnung im Beugungsbild. Im speziellen Fall, daß es sich hierbei vorwiegend um Kohlenmonoxid handelt - dessen Anteil im Restgas gerade nach dem Sputtern auf ca. 80% stieg -, kann allerdings eine deutliche Änderung im Ordnungsverhalten des Acetylens beobachtet werden. Daß hierfür allein der Einfluß des Kohlenmonoxids verantwortlich ist, wurde durch gezielte CO-Voradsorptionsexperimente auf der sauberen Oberfläche bei geringstem Restgashintergrund unzweifelhaft geklärt.

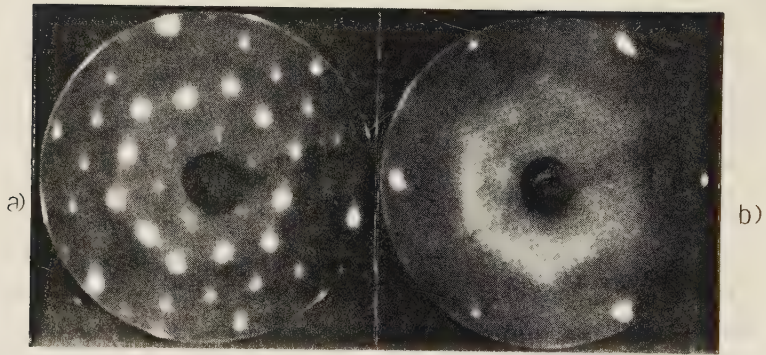


Abb. 20: Fotos von a) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ ($E = 70 \text{ eV}$)
b) "strukturierter Ring" ($E = 70 \text{ eV}$)

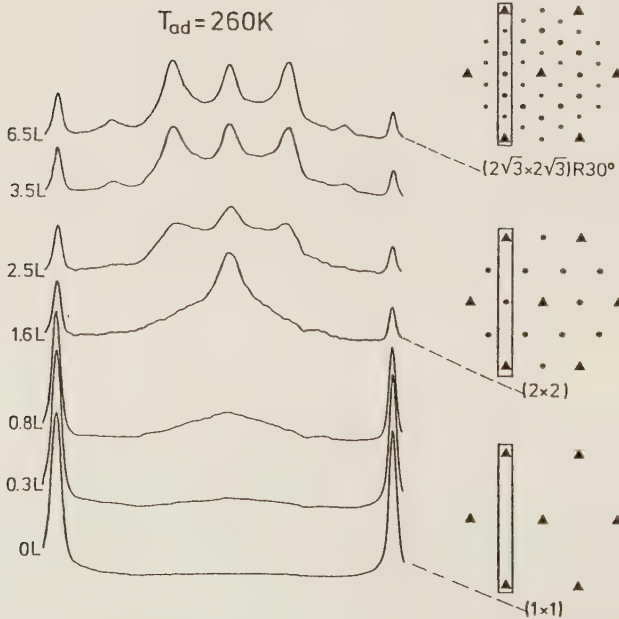


Abb. 21: LEED-Profilmessungen als Funktion des C_2H_2 -Angebots unter
Einfluß koadsorbierten Kohlenmonoxids ($\Theta_{\text{CO}} \sim 0,05$)

Der deutlichste Unterschied im Ordnungsverhalten besteht darin, daß sich die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase nicht mehr ausbildet, an ihrer Stelle entwickelt sich eine wohlgeordnete $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (bzw. $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ in mehreren Domänen; vom LEED-Bild her ununterscheidbar) (Abb. 20a). Weitere Modifikationen bestehen darin, daß die (2×2) ebenfalls nur unterhalb von etwa 320 K zu beobachten ist, und der strukturierte Ring ($T < 200$ K) deutlich weniger ausgeprägt erscheint (Abb. 20b).

Ein klareres Bild des geänderten Adsorptionsverlaufes liefern wieder die Profilmessungen (Abb. 21). Bei 260 K ist bereits bei sehr geringen Bedeckungen (0,3, 0,8 L) die Ausbildung eines diffusen Untergrundes festzustellen, auf dem sich bei ca. 1,6 L die (2×2) -Struktur entwickelt. Untergrund und Reflexbreite in diesem Stadium lassen auf einen geringeren Grad der Ordnung dieser Phase - verglichen mit jener auf der sauberen Oberfläche - schließen. Bereits bei 2,5 L beginnt der Übergang zur $2\sqrt{3}$ -Struktur, der etwa bei 6 L abgeschlossen ist (keine meßbare Veränderung bei weiterem Angebot). Diese $2\sqrt{3}$ -Endphase zeigt deutlich schärfere Reflexe als die $\sqrt{3}$ -Endphase auf der sauberen Oberfläche, zudem bedarf ihre Ausbildung eines geringeren Angebots.

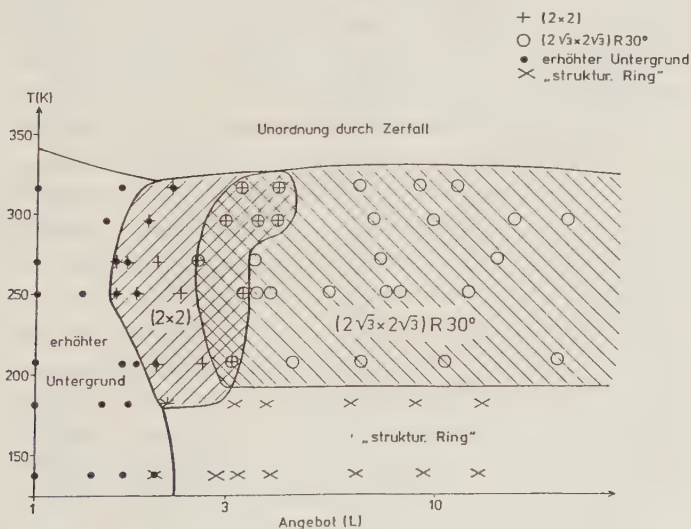


Abb. 22: Auftreten der verschiedenen Phasen als Funktion von Temperatur und C_2H_2 -Angebot unter Einfluß koadsorbierten Kohlenmonoxids ($\theta_{CO} \sim 0,05$)
(Die eingezeichneten Phasengrenzen dienen nur zur Verdeutlichung. In Wahrheit verlaufen die Grenzen fließend.)

Aus einer Serie von Profilmessungen wurde analog zu Kap. IV.1a ein Strukturdiagramm (Abb. 22) erstellt, welches nochmals deutlich das auf der Angebotskala schmalere Mischungsgebiet zwischen (2×2) und Endstruktur und die bei bereits niedrigeren Temperaturen beginnende Unordnung der Moleküle widerspiegelt.

Zu den unter dem Einfluß von CO sich ausbildenden geordneten Phasen wurden ebenfalls EELS-Spektren aufgenommen; sie sind zusammen mit einer Messung der $\sqrt{3}$ -Struktur in Abb. 23 dargestellt.

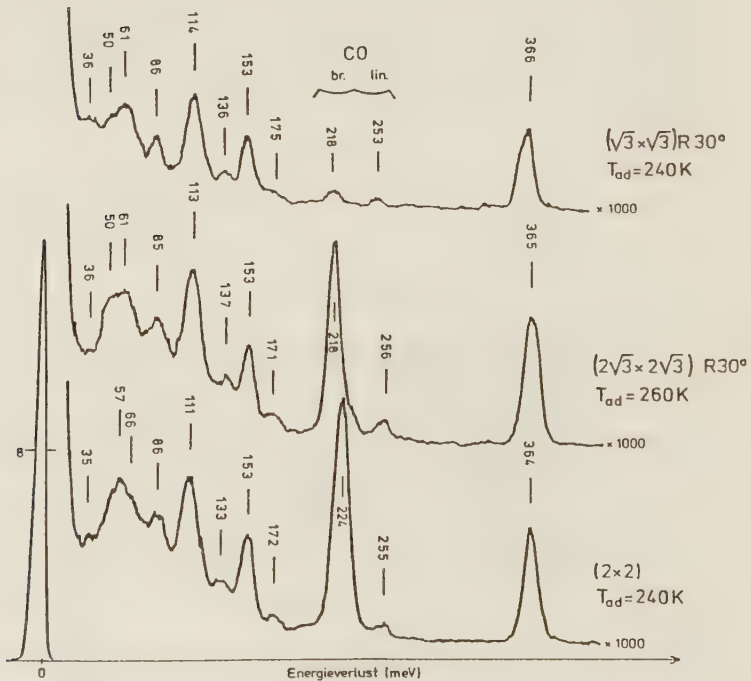


Abb. 23: EELS-Spektren (specular) der CO-induzierten Phasen des Acetylens ($\Theta_{CO} \sim 0,05$) im Vergleich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

Abgesehen von den für das CO charakteristischen Peaks zeigen die Spektren praktisch unverändert alle von der Adsorption auf der sauberen Oberfläche her bekannten Verluste. Es bilden sich hier also ebenfalls dieselben Spezies. Somit kann auch der Gedanke verworfen werden, es könnte sich dabei um die von /Ber 78/ allerdings bei höheren Temperaturen postulierte zyklische Trimerisierung zu Benzol handeln, von dem bekannt ist, daß es auf der Ni(111)-Fläche in einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ordnet /Ber 77/.

Die Dichte der zur Ausbildung einer $2\sqrt{3}$ -Struktur erforderlichen CO-Vorbedeckung wurde auf der Basis eines bei /Erl 79/ gefundenen linearen Zusammenhangs zwischen der Intensität des CO-Verlustpeaks und der Bedeckung (in den Bereichen $\theta \leq 0,20$ und $\theta \sim 0,50$) abgeschätzt. Der zur Absolutbestimmung von θ notwendige Eichpunkt wurde hier an der mit LEED charakterisierten $c(4 \times 2)$ -Struktur des Kohlenmonoxids gewonnen, da diese nur in einem sehr engen Bereich um $\theta \approx 0,50$ beobachtbar ist /Edm 69, Chr 74/. Im weiteren Verlauf wurde dann jeweils die durch gezieltes CO-Angebot auf der Oberfläche erzeugte Vorbelegung mit EELS bestimmt und anschließend die Adsorption von C_2H_2 im LEED-Bild verfolgt. Aus dieser Meßreihe ergibt sich ein Bereich von $0,02 \leq \theta_{CO} \leq 0,20$, innerhalb dessen sich bei Zugabe von C_2H_2 eine $2\sqrt{3}$ -Struktur ausbildet. (Die (2×2) -Phase kann nur für $\theta_{CO} < 0,15$ beobachtet werden.) Die in Abb. 23 gezeigten Spektren entsprechen nach dieser Untersuchung etwa einer CO-Vorbelegung von $\theta_{CO} \approx 0,05$.

Im Zuge dieser Experimente konnte die von /Erl 79/ gefundene zur Bedeckung annähernd proportionale Verschiebung der CO-Peaklage zu größeren Energien qualitativ bestätigt werden. Unabhängig davon wurde ein Shift der Peakposition hin zu niedrigeren Energien in der gleichen Größenordnung (bis zu 9 meV) als Funktion der C_2H_2 -Bedeckung festgestellt. Aus dem Zusammenspiel dieser gegengerichteten Effekte ergab sich dann die für das jeweilige Adsorptionsexperiment aktuelle Lage des CO-Verlustes.

Bisher wurde stets nur der intensitätsreichste Peak bei 215 - 230 meV betrachtet, welcher der C-O-Streckschwingung des in Brückenlage gebundenen Moleküls entspricht /Ber 77/1/. Tatsächlich zeigte sich auch nach der Voradsorption im Bereich $\theta < 0,20$ gemäß /Erl 79/ nur dieser eine Verlust. Nach Acetylenzugabe wurde dagegen noch ein zweiter, kleinerer Peak bei 256 meV gefunden, der einem linear gebundenen CO-Molekül (Top-Platz) entspricht /Erl 79/ und dessen Position im Rahmen der Meßgenauigkeit von den partiellen Bedeckungsgraden an CO und C_2H_2 unabhängig war. Nun soll gemäß /Erl 79/ die Streuintensität der auf Top-Plätzen gebundenen CO-Moleküle etwa um den Faktor 3 geringer sein als bei den in Brückenlage adsorbierten

Spezies. Unter dieser Annahme ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der beiden CO-Verlustpeaks, daß im Verlauf der C_2H_2 -Adsorption etwa 20% der CO-Moleküle aus ihren ursprünglichen Brückenpositionen verdrängt werden.

Da - wie vorstehend besprochen - die Ausbildung der $2\sqrt{3}$ -Phase innerhalb eines sehr großen Bereichs der CO-Vorbelegung und im besonderen bereits schon bei $\theta = 0,02$ erfolgen kann (ein CO-Molekül pro Einheitsmasche würde $\theta = 0,125$ erfordern!), weiterhin die CO-Moleküle auf inäquivalenten Plätzen zu finden sind, bleibt eigentlich nur die Interpretation, daß es sich um eine allein durch die C_2H_2 -Spezies gebildete Phase handeln muß. Dem Kohlenmonoxid kommt dabei die Rolle eines Promotors zu, der in einer aus dem Experiment nicht ersichtlichen Weise das Ordnungsverhalten des Acetylens beeinflusst, ohne selbst Bestandteil der Überstruktur zu sein. Diese Beobachtungen sind deshalb nicht vergleichbar mit dem von /Mat 85/ beobachteten Einfluß von CO auf das Ordnungsverhalten von Acetylen und anderer Kohlenwasserstoffe auf Rh(111), da dort das Kohlenmonoxid nachweislich Bestandteil der Translationsmaschen ist. (Der partielle CO-Bedeckungsgrad ist dort auch eng mit der Größe der Überstrukturmasche korreliert.) In Kap. V. wird deshalb die $2\sqrt{3}$ -Struktur gleichberechtigt neben den auf der sauberen Oberfläche gefundenen Phasen diskutiert.

2. Strukturen des Äthylens

a. Geordnete Phasen

Bei der Adsorption von Äthylen auf der sauberen Ni(111)-Fläche konnten wie auch beim Acetylen mehrere geordnete Phasen beobachtet werden. Bereits aus der Literatur bekannt ist die Ausbildung einer (2×2) -Struktur (Abb. 24a) bei einem Angebot von ca. 1 L unterhalb von 200 K /Dem 78/1, Kli 79/. Trotz der scharfen Reflexe, welche i.a. auf eine wohldefinierte Ordnung schließen lassen, sind v.a. bei sehr niedrigen Energien stets zusätzliche diffuse Strukturen zwischen den Reflexen zu beobachten. Es müssen deshalb an der Oberfläche auch fehlgeordnete Bereiche nicht vernachlässigbarer Größe vorliegen.

Bei weiterem Angebot und Temperaturen unter 180 K verstärkt sich die Intensität im Untergrund zuerst am Ort der Reflexe einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Im weiteren Verlauf entwickeln sich aus diesen Bereichen erhöhter In-

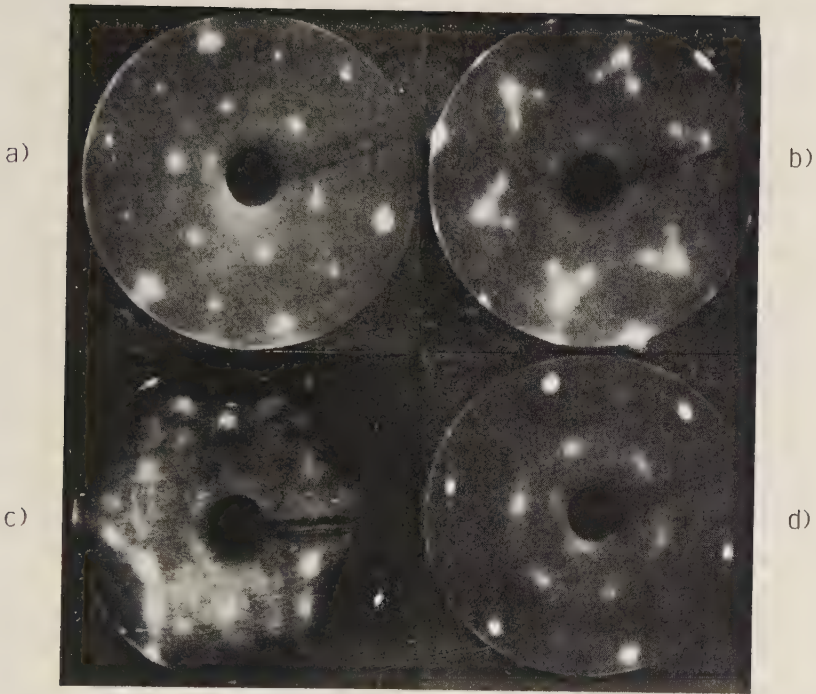


Abb. 24: Fotos von a) (2x2)-Struktur (E = 78 eV)

b) $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur (E = 53 eV)

c) c(4x2)-Struktur (E = 45 eV)

d) "diffuse" (2x2)-Struktur (E = 78 eV)

(Stabilitätsbereiche der Phasen: siehe Text und Abb. 25)

tensität jeweils drei Reflexe (nur bei niedrigen Energien auflösbar), deren Position durch eine $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Masche *) erklärt werden kann (Abb. 24b). Allerdings sollten bei dieser Masche noch weitere Reflexe auftreten, die im Experiment zumindest nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Die Aus-

*) Da bei dieser Masche der Winkel zwischen den Basisvektoren nicht 120° (bzw. 60°) beträgt, kann hierfür keine adäquate Bezeichnung nach der Wood'schen Nomenklatur gefunden werden.

bildung dieser Phase (im weiteren kurz als Endstruktur bezeichnet) ist, abhängig von der Temperatur, zwischen 3 und 10 L abgeschlossen; ein größeres Angebot führt weder zu einer besseren Ordnung, noch irgendwelchen anderen Veränderungen im LEED-Bild. Auch bei Temperaturen zwischen 180 und 200 K entwickelt sich bei stetem Gasangebot die Endstruktur. Sie steht aber dann in ständigem Gleichgewicht mit der Gasphase, so daß nach Beendigung des Angebots eine langsame Rückordnung in die vorhergehende (2x2)-Phase (identische LEED-Intensitätsspektren!) stattfindet. Diese Umwandlung geschieht auch beim langsamen Aufheizen der unterhalb von 180 K stabilen Endstruktur. Der dabei feststellbare Druckanstieg durch Desorption erscheint recht gering (einige 10^{-10} mbar, allerdings über einen größeren Zeitraum hinweg). Ein teilweiser Zerfall der überzähligen Moleküle (wie z.B. beim Acetylen, $\sqrt{3} \times (2 \times 2)$) kann in diesem Fall jedoch ausgeschlossen werden, da einerseits im EELS-Spektrum keinerlei Fragmente nachzuweisen sind, andererseits der Phasenübergang durch alternierendes Gasangebot unterhalb von 180 K und Heizen über diese Temperatur mehrfach in beiden Richtungen durchlaufen werden kann, solange, bis der zunehmende Restgasgehalt der Oberfläche die ungestörte Ausbildung der Phasen verhindert.

In /Dem 78/1/ wird - leider ohne genauere Angaben - erwähnt, daß bei 100 K nach der (2x2)-Struktur Multilagenadsorption zu beobachten sei. Da bei unseren Experimenten nicht ganz so niedrige Temperaturen erreicht wurden, kann diese Aussage nicht widerlegt werden. Bei der hier beobachteten Endstruktur handelt es sich dagegen mit Sicherheit nicht um Mehrlagenadsorption, da keine der hierfür charakteristischen Anzeichen wie etwa große Desorption bei Rückordnung zu (2x2), kontinuierliche Schwächung der Hauptstrukturreflexe, Auftreten anders gebundener Spezies im EELS-Spektrum festgestellt werden konnten.

Darüber hinaus wurde in einem sehr engen Bereich des Angebots, kurz vor Ausbildung der (2x2)-Phase, eine allerdings schlecht geordnete $c(4 \times 2)$ -Struktur beobachtet (Abb. 24c). Diese wandelt sich entweder bei geringfügig weiterem Angebot oder auch unter dem Einfluß des Elektronenstrahls in die (2x2)-Struktur um (vgl. Kap. IV.2b). Die Möglichkeit eines Phasenübergangs ohne Angebotserhöhung ist dadurch gegeben, daß beide Phasen im Prinzip dem gleichen Bedeckungsgrad entsprechen.

Verunreinigungen der Oberfläche führten auch bei der Adsorption von Äthylen zum Auftreten einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase (bzw. $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$). Jedoch

konnte diese hier - im Gegensatz zum Acetylen (vgl. Kap. IV.1c) - nicht in Reinform präpariert werden, sie trat stets in Koexistenz mit der (2x2)- bzw. Endstruktur auf.

Kurzes Heizen jeder der geordneten C_2H_4 -Phasen auf Temperaturen über 200 K oder direkte Adsorption im Bereich zwischen 200 und 370 K führte zu einer anderen, bereits bei /Ber 69/ beobachteten (2x2)-Struktur (Abb. 24d). Diese besitzt allerdings sehr diffuse Reflexe und zeigt im Bereich zwischen 200 und 300 K einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Da entsprechende EELS-Messungen im Einklang mit den Ergebnissen von /Dem 78/1, Leh 79/ beweisen, daß Äthylen bereits bei etwa 200 K zu Acetylen und Wasserstoff zerfällt, kann diese Struktur nicht zu den Ordnungsphasen des C_2H_4 gezählt werden. Als zusätzlicher Beweis für diese Aussage sei angeführt, daß dieselbe (2x2)-Struktur auch durch Koadsorptionsexperimente mit C_2H_2 und H_2 (im geeigneten Konzentrationsverhältnis) reproduziert werden kann. (Weitere Diskussion dieser Phase siehe Kap. IV.3.)

Eine schematische Übersicht zur Erzeugung der verschiedenen Phasen ist in Abb. 25 gegeben.

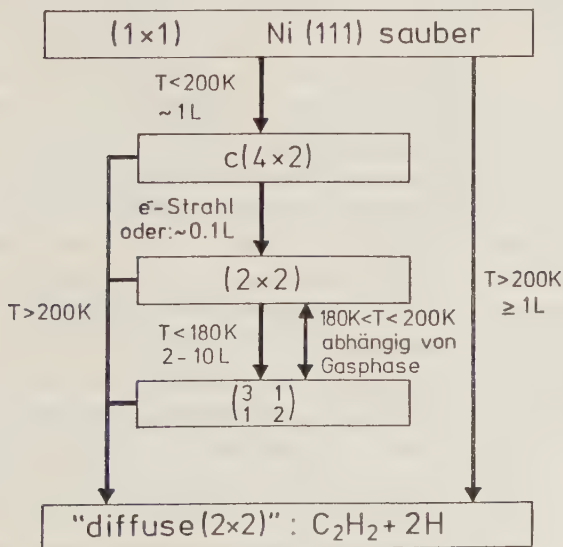


Abb. 25: Schematische Darstellung zum Auftreten der verschiedenen Phasen bei C_2H_4 -Adsorption

Die angeführten Bereiche für Temperatur und Angebot wurden wie beim Acetylen auf der Basis von Profilmessungen ermittelt, welche in /Her 85/ neben weiteren Einzelheiten zur Ausbildung der Phasen ausführlich diskutiert werden.

Wie beim Acetylen wurden auch hier zu allen geordneten Phasen EELS-Spektren aufgenommen. Außer für die "diffuse (2x2)" (wie bereits besprochen) zeigen diese Messungen nur geringfügige Unterschiede in der genauen Lage und relativen Intensität der einzelnen Verluste, die auf eine veränderte laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen zurückgeführt werden können. Es darf also auch beim Äthylen davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Strukturen c(4x2), (2x2) und Endstruktur wiederum nur verschiedene Phasen desselben Oberflächenkomplexes darstellen. Als Beispiel zeigt Abb. 26 ein in spiegelnder Reflexion gemessenes Spektrum der (2x2)-Phase (a) zusammen mit einem aus der Literatur /Bar 82/ entnommenen desselben Systems (b). Die Übereinstimmung ist hier nicht nur bzgl. der Peakpositionen, sondern auch im Hinblick auf die relativen Intensitäten der Verluste hervorragend, obwohl bei /Bar 82/ ein anderes Spektrometer sowie eine andere Meßanordnung verwendet wurden. Offensichtlich wirken sich deren Einflüsse hier weniger gravierend auf das Spektrum aus als beim System $C_2H_2/Ni(111)$.

Aufgrund des Spektrometeruntergrundes (durch dünne Linie angedeutet) fällt die Identifizierung bzw. Lokalisierung der kleinen Peaks (v.a. bei 72 und 82 meV) recht schwer, welche gemäß /Bar 82/ auch nur kleine Dipolbeiträge besitzen. Zur besseren Charakterisierung des Systems erweisen sich deshalb zusätzliche off-specular-Messungen (Abb. 27) als sinnvoll. Da auch diese optimal mit bereits veröffentlichten Ergebnissen übereinstimmen, können die gemessenen Spektren in enge Anlehnung an die bereits eingehend in der Literatur geführten Diskussionen interpretiert werden (Kap. V.1).

Abschließend sei angemerkt, daß sich die EELS-Spektren für sehr kleine Bedeckungen (Angebot $\leq 0,2$ L) speziell in den relativen Intensitäten der Verluste deutlich von den in Abb. 26 bzw. 27 gezeigten unterscheiden. (Wegen der extrem kleinen Signale konnten dabei nicht alle Verluste zweifelsfrei nachgewiesen werden.) Es ist anzunehmen, daß es sich zwar ebenfalls um dieselben C_2H_4 -Spezies handelt, jedoch mit anderer Bindung bzw. Orientierung zur Oberfläche. Da adsorbierte Spezies bekanntlich dazu neigen, sich zuerst an Stufen und Kristallfehlern anzulagern, kann dieser Effekt möglicherweise auf den Einfluß solcher Fehlstellen zurückgeführt werden, zumal

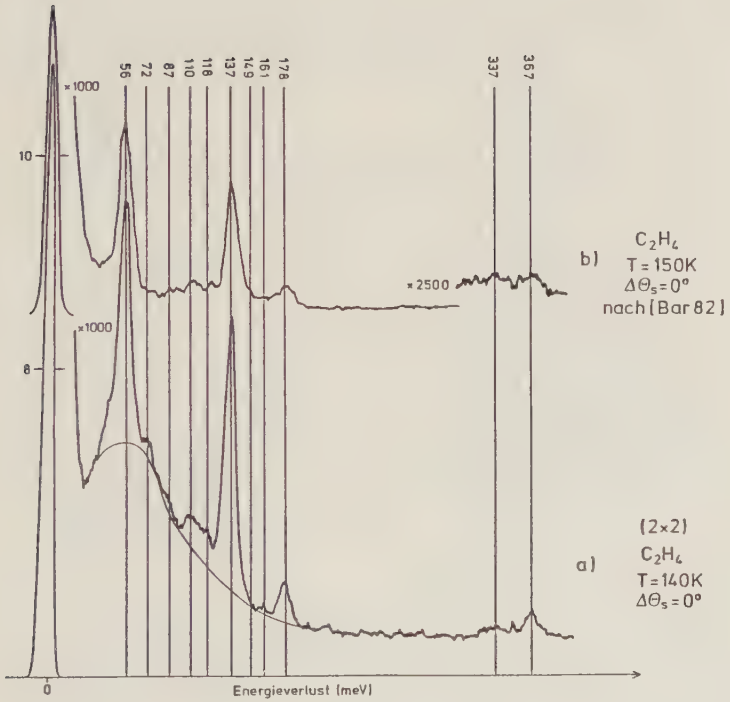


Abb: 26: EELS-Spektrum (specular) der C_2H_4 -(2x2)-Phase im Vergleich zu einem Literaturspektrum

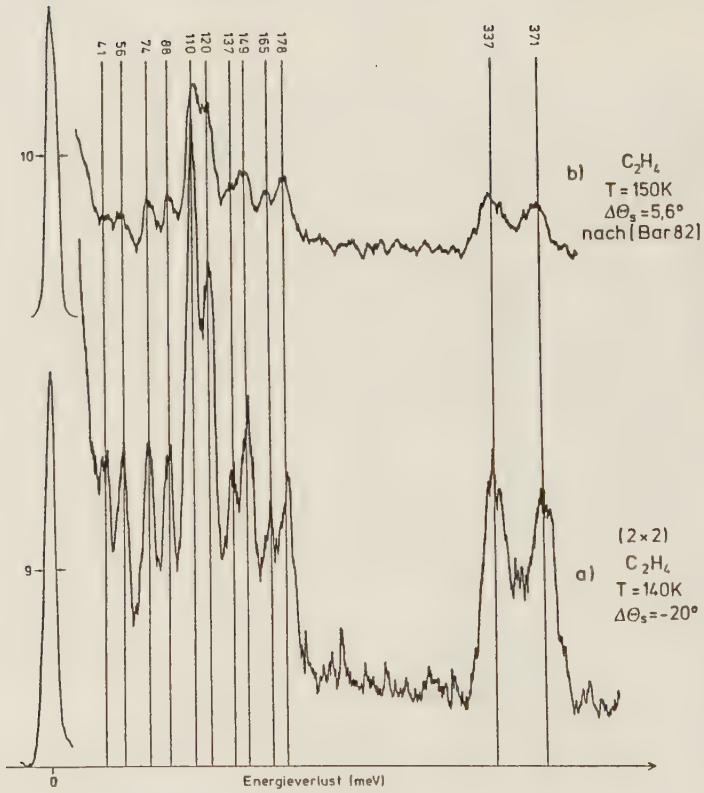


Abb. 27: EELS-Spektrum (off-specular) der C_2H_4 -(2×2)-Phase im Vergleich zu einem Literaturspektrum

sich die Güte des Kristalls zum Zeitpunkt dieser Messungen bereits deutlich verschlechtert hatte. Allerdings sind unsere Messungen in keiner Weise vergleichbar mit den von /Leh 79/ an einer gestuften $\text{Ni}[5(111) \times (\bar{1}10)]$ -Fläche aufgenommenen Spektren.

Eine ausführliche Diskussion der Messungen bei sehr niedrigen Bedeckungen (also lange bevor geordnete Phasen beobachtet werden) erscheint an dieser Stelle nicht notwendig und ist bei /Her 85/ zu finden.

b. Übergänge zwischen den Phasen

Auch bei Adsorption von Äthylen auf $\text{Ni}(111)$ können mehrere bisher noch nicht bekannte geordnete Phasen beobachtet werden, deren Übergänge (wie in Kap. IV.2a besprochen) teils reversibel, teils irreversibel als Funktion von Angebot, Temperatur und Elektronenbeschuß verlaufen. Die dazu notwendigen Experimente erweisen sich jedoch als recht schwierig und konnten mit der vorhandenen apparativen Ausstattung nur in geringem Umfang und vorwiegend auf qualitativer Basis durchgeführt werden. Deshalb wird im weiteren lediglich der als Funktion des Angebots verlaufende Übergang zwischen den Phasen genauer beschrieben.

Der Übergang wurde wegen der erhöhten Elektronenstrahlempfindlichkeit des Adsorbates - anders als beim Acetylen (vgl. Kap. IV.1b) - nicht kontinuierlich über den gesamten Bereich verfolgt, sondern nur in kurzen durch Ausschalten der Elektronenkanone unterbrochenen Intervallen, so daß der Einfluß des Primärstrahls hierbei vernachlässigt werden kann. Abb. 28 zeigt die Entwicklung der Intensitäten charakteristischer Reflexe von $c(4 \times 2)$ -, (2×2) - und Endstruktur als Funktion des Angebots bei einer Kristalltemperatur von 170 K *). Bei etwa 0,8 L beginnt die Entstehung der $c(4 \times 2)$ -Reflexe, deren weitere Entwicklung jedoch sehr schnell durch die Phasenumwandlung, erkennbar am steilen Anwachsen der (2×2) -Reflexintensität, unterbrochen wird. Bei ca. 1,4 L ist die (2×2) -Phase maximal ausgebildet, $c(4 \times 2)$ -Domänen existieren dann nicht mehr auf der Oberfläche.

*) Da die $c(4 \times 2)$ -Phase alle Reflexe der (2×2) -Struktur enthält, wurde eine Energie gewählt (43 eV), bei welcher die Intensität des vermessenen halbzahligten Reflexes im Falle der $c(4 \times 2)$ -Struktur, dagegen nicht für die (2×2) , sehr klein ist.

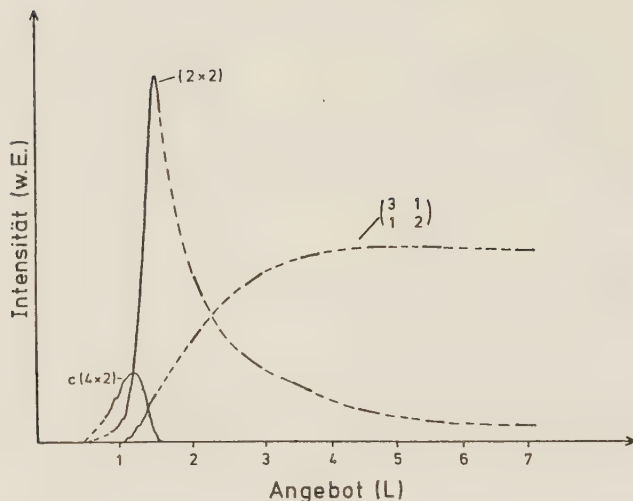


Abb. 28: Entwicklung der Intensitäten von Überstrukturefflexen beim Übergang $c(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 2) + \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ als Funktion des C_2H_4 -Angebots ($T = 170 \text{ K}$, 43 eV)

Es stellt sich die Frage, weshalb sich nacheinander zwei verschiedene Phasen gleicher Dichte ausbilden können. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß bei noch geringeren Bedeckungen die Moleküle in einer Weise auf der Oberfläche angeordnet sind, welche die Ausbildung einer dann metastabilen $c(4 \times 2)$ -Phase gegenüber der (2×2) erleichtert. Dies würde zwar erklären, warum durch äußere Energiezufuhr mit Hilfe des Elektronenstrahls eine Umwandlung induziert werden kann, jedoch gibt das LEED-Bild keinerlei Hinweise auf eine von der statistischen Verteilung abweichende Konfiguration der Moleküle (natürlich unter der Einschränkung des eigenen Platzbedarfs) im Vorfeld der Ausbildung von $c(4 \times 2)$ -Domänen. Es gibt aber auch Interpretationsmöglichkeiten, die davon ausgehen, daß beide Phasen in ihrem Existenzbereich jeweils die energetisch günstigste Konfiguration darstellen.

Hinge beispielsweise die Stabilität der Phasen entscheidend von der Domänengröße ab, so wäre beim Anwachsen der Domänen eine Phasenumwandlung mit einem Energiegewinn verbunden. Darüber hinaus ist auch noch die Möglichkeit denkbar, daß zwar die Gesamtenergie einer einzelnen $c(4 \times 2)$ -Domäne stets geringer ist als in (2×2) -Ordnung, jedoch die Energieerhöhung an der Grenzlinie zwischen zwei Domänen dafür deutlich höher. In diesem Fall würden sich bei der Adsorption zuerst $c(4 \times 2)$ -Inseln bilden, die sich in dem Augenblick, in dem sie beim Wachstum aneinanderstoßen, zur (2×2) -Konfiguration umordnen. In den letzten beiden Fällen müßte dann allerdings der Mechanismus des elektronenstrahlinduzierten Übergangs wieder komplizierter angenommen werden. Zusammenfassend ist festzustellen, daß zwar verschiedene Ansätze zum Verständnis des vorgestellten Phasenübergangs denkbar sind, eine Entscheidung über deren Richtigkeit aber auf der Basis der vorliegenden Messungen nicht getroffen werden kann.

Der sich anschließende Übergang $(2 \times 2) \rightarrow$ Endstruktur zeigt den schon vom Acetylen her bekannten Verlauf (vgl. Kap. IV.1b). Bereits bei der Umwandlung der $c(4 \times 2)$ -Domänen bildet sich hier in kleinen Bereichen die Endstruktur aus, was zu dem stets in Verbindung mit der (2×2) -Phase beobachteten diffusen Untergrund zwischen den Reflexen (vgl. Kap. IV.2a) führt. Da sich die Halbwertsbreiten der (2×2) -Reflexe während des Übergangs in ähnlicher Weise wie beim Acetylen entwickeln /Her 85/, muß auch hier davon ausgegangen werden, daß sich größere Domänen langsamer umwandeln als kleine, worin wiederum der Grund für das große zur kompletten Ausbildung der Endstruktur benötigte Angebot zu sehen ist. Insgesamt aber verläuft der Phasenübergang noch deutlich schneller als beim Acetylen, was wohl auf die höhere Mobilität des Äthylens an der Oberfläche zurückzuführen ist (vgl. Kap. V.1).

3. LEED-Intensitätsmessungen

Zur Charakterisierung geordneter Adsorbatzustände eignen sich LEED-I(E)-Spektren hervorragend, da sie im Prinzip alle Informationen über die räumliche Konfiguration der Spezies beinhalten. Bei adsorbierten Molekülen erweisen sich jedoch sowohl Messung als auch Rechnung der Spektren i.a. schwieriger als bei atomaren Adsorbaten. Neben der bereits in Kap. III.2 angesprochenen Empfindlichkeit der Oberflächenkomplexe gegenüber dem

Elektronenstrahl und den daraus resultierenden Einschränkungen bei der Messung wird das Experiment auch durch den bei molekularen Überstrukturen i.a. geringen Ordnungsgrad beeinflusst. Ein erhöhter Untergrund sowie verwaschene Reflexe erschweren v.a. bei höheren Energien die Messung, so daß ab etwa 250 eV Primärenergie die Struktur der Spektren und damit ihre Aussagekraft deutlich vermindert wird. LEED-Rechnungen gestalten sich ebenfalls aufgrund der zunehmenden Zahl freier Ortsparameter wesentlich aufwendiger, so daß man selbst bei so einfachen Systemen wie $C_2H_2/Ni(111)$ bereits an die Grenze der Durchführbarkeit einer vieldynamischen Strukturanalyse stößt. Zur Zeit wird im Institut begonnen, mit Hilfe der quasidynamischen Näherungsmethode /z.B. Hnz 83/ vergleichende Rechnungen zu den Intensitätsspektren von Acetylen auf Ni(111) durchzuführen. Die Vorteile dieser Methode, wie auch ihre Zuverlässigkeit, speziell bei der Aufklärung komplexer Systeme wurde anhand der Strukturbestimmung der rekonstruierten Ir(100)5x1-Fläche nachgewiesen /Bic 85/. Im Augenblick liegen allerdings noch keine konkreten Ergebnisse dieser Rechnungen vor, so daß in diesem Kapitel lediglich die experimentell gewonnenen Daten untereinander verglichen werden können. Insgesamt wurden Spektren zu den (2x2)-Phasen von C_2H_2 und C_2H_4 gemessen, ebenso wie zur $\sqrt{3}$ - und $2\sqrt{3}$ -Struktur des Acetylens. Zur Charakterisierung der "diffusen (2x2)-Struktur" des zerfallenen Äthylens wurden darüber hinaus noch einige wenige Spektren dieser Phase und des ebenfalls zu (2x2) ordnenden Wasserstoffs aufgenommen.

In Abb. 29 sind die Spektren der jeweiligen (10)-Reflexe gegenübergestellt, welche als Beispiel für alle anderen Hauptstrukturreflexe stehen. Die verschiedenen Kurven zeigen lediglich minore Unterschiede - auch im Vergleich zum Spektrum der sauberen Ni(111)-Fläche -, die an der Grenze der hier erreichbaren Meßgenauigkeit liegen. Dies erscheint weniger verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß auch die Intensität der Überstrukturreflexe im Mittel etwa um einen Faktor 5 - 20 geringer ist, also insgesamt der Streubeitrag der Adsorbatlage als klein angesehen werden kann. Der Grund dafür liegt im geringen Streuvermögen der leichten Moleküle (Streuquerschnitt $\sim Z^2$, in grober Näherung), verbunden mit der geringen Bedeckung von $\theta \approx 0,33$ bzw. 0,25 im Vergleich zu den mehreren Lagen erfaßter Ni-Atome. Als Schlußfolgerung ist daraus zu ziehen, daß eine Analyse bzw. Berechnung der Spektren von Hauptstrukturreflexen kaum Aufschluß über die Konfiguration der Moleküle wird geben können.

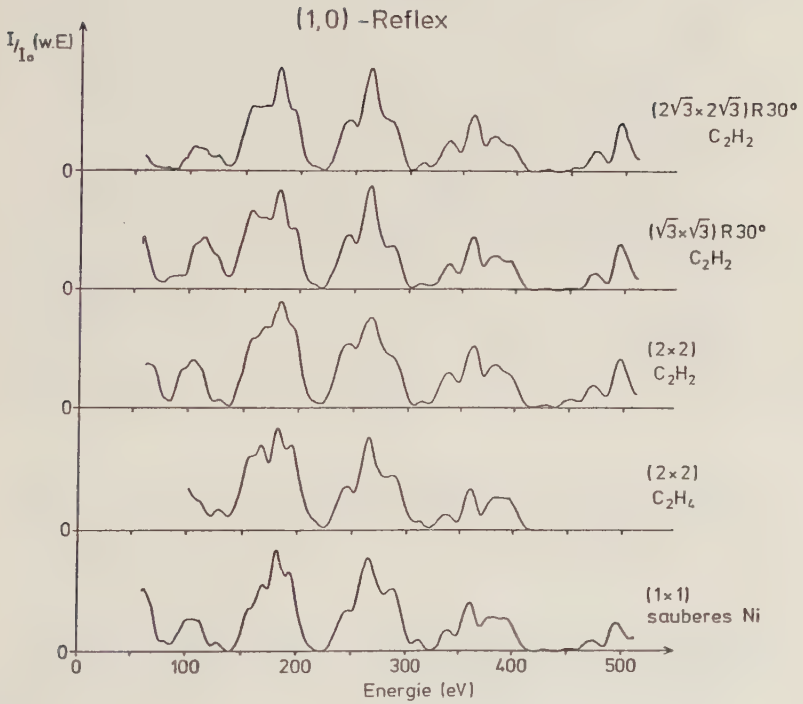


Abb. 29: LEED-Intensitätsspektren des (10)-Reflexes für verschiedene Phasen

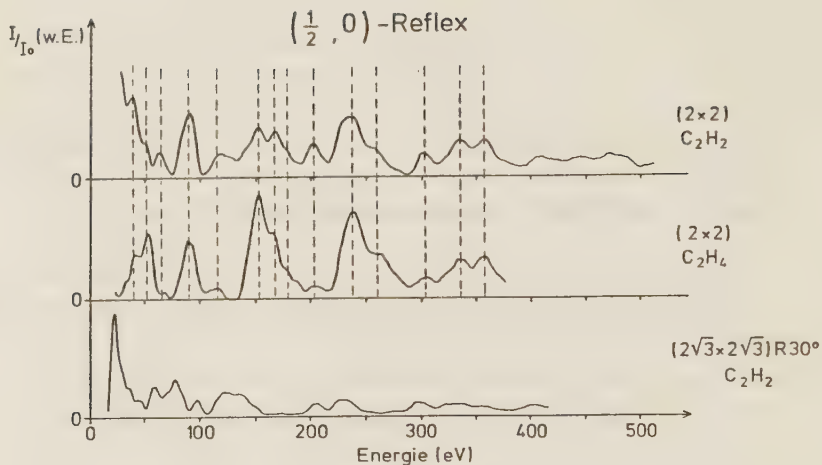


Abb. 30: LEED-Intensitätsspektren des $(\frac{1}{2} 0)$ -Reflexes für verschiedene Phasen

Die Spektren eines halbzahligen Reflexes (hier $(\frac{1}{2} 0)$ -Reflex) der (2×2) -Phasen von C₂H₂ und C₂H₄ sowie der $2\sqrt{3}$ -Struktur des C₂H₂ sind in Abb. 30 dargestellt. Dabei sind bemerkenswerte Analogien zwischen den beiden (2×2) -Strukturen feststellbar. Speziell die Peakpositionen (durch unterbrochene Linien angezeigt) stimmen hervorragend miteinander überein, wie bei allen von diesen Phasen gemessenen Spektren. Nun ist bekannt, daß die energetische Position der Peaks im wesentlichen durch die zur Oberfläche senkrechte Komponente des die Lage der Streuer beschreibenden Strukturparameters bestimmt wird. Eine Variation dieser Senkrechtkomponente würde v.a. zu einer Stauchung oder Spreizung der Energieskala in den Spektren führen (ohne Berücksichtigung der sich ebenfalls ändernden Intensitäten), was hier selbst über den großen gemeinsamen Energiebereich von etwa 350 eV nicht beobachtet wird. Da die Streuung hauptsächlich an den Ionenrümpfen der

Kohlenstoffatome stattfindet *), sollte demzufolge zumindest diese senkrechte Komponente des Strukturparameters für die Acetylen- und Äthylenlagen übereinstimmen. Da diese wiederum wesentlich durch den Adsorptionsplatz geprägt ist, sollte der Schluß erlaubt sein, daß beide Moleküle den gleichen Platz einnehmen. Dies steht zwar im Gegensatz zu einer Anmerkung aus /Dem 78/1/, worin umgekehrt aus beobachteten Unterschieden in den I(E)-Spektren auf verschiedene Adsorptionsplätze geschlossen wird. Leider sind diese Spektren bisher nicht veröffentlicht worden, so daß hier keine direkte Vergleichsmöglichkeit besteht. Die einzigen veröffentlichten Spektren zu einer (2x2)-Struktur des Acetylens sowie der Versuch einer volldynamischen Strukturanalyse, sind bei /Cas 82/ zu finden. Die Messungen erstrecken sich dort allerdings nur über ca. 50 eV und stellen demzufolge nur eine sehr kleine Datenbasis dar. Die Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Spektren in dem noch kleineren Überlappbereich, erweist sich als nicht befriedigend, ohne daß hierfür hinreichende Erklärungen gefunden werden können.

Abb. 30 zeigt darüber hinaus ein Spektrum des gleichen halbzahligen Reflexes der $2\sqrt{3}$ -Struktur, welches sich völlig von den beiden anderen unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, daß der Aufbau der (nicht primitiven) $2\sqrt{3}$ -Masche kaum etwas mit der (2x2)-Struktur gemein haben kann. Aus den deutlichen Minima des $2\sqrt{3}$ -Spektrums bei Energien um 40, 50 und 90 eV, bei welchen die (2x2)-Kurven ausgeprägte Maxima zeigen, kann weiterhin gefolgert werden, daß auf der Oberfläche auch keine (2x2)-Domänen koexistieren.

Anders fällt ein Vergleich der drittelzahligen Reflexe der $\sqrt{3}$ - und $2\sqrt{3}$ -Phasen aus (Abb. 31). Hier stimmen die Peakpositionen meist relativ gut über-

*) Die Unterschiede in der Anzahl und (wahrscheinlich auch) der Konfiguration der Wasserstoffatome sowie die dadurch verschiedene Struktur der Valenzorbitale der Moleküle sind jeweils mit nur schwachen Streupotentialen verknüpft, verglichen mit dem der Kohlenstoffrümpfe. Deshalb sollten die Abweichungen zwischen den relativen Peakintensitäten der Spektren v.a. bei niedrigen Elektronenenergien zu beobachten sein - ein Verhalten, das die gemessenen Spektren auch tatsächlich zeigen.

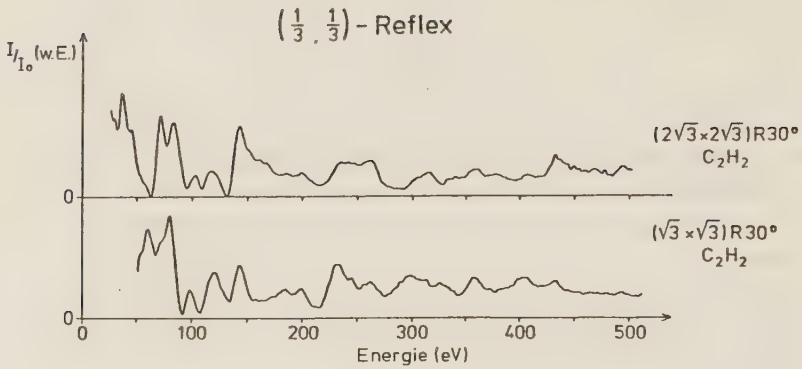


Abb. 31: LEED-Intensitätsspektren des $(\frac{1}{3} \frac{1}{3})$ -Reflexes für verschiedene Phasen

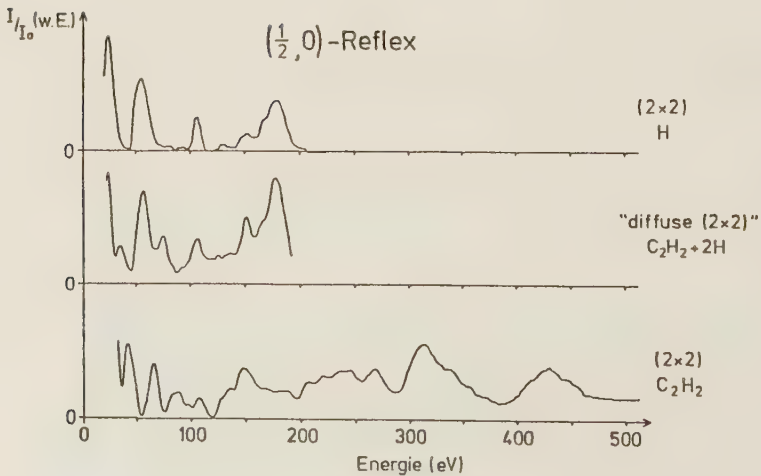
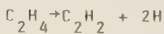


Abb. 32: LEED-Intensitätsspektren des $(\frac{1}{2} 0)$ -Reflexes zum Zerfall



ein bei allerdings deutlichen Unterschieden in den relativen Intensitäten. Eine Überlagerung der $2\sqrt{3}$ -Phase mit $\sqrt{3}$ -Domänen scheint hier jedoch kaum vorzuliegen, da die drittelzahligen Reflexe der $2\sqrt{3}$ -Struktur keinerlei Anzeichen der für die $\sqrt{3}$ -Phase charakteristischen Reflexform zeigen. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß die $2\sqrt{3}$ -Masche der der $\sqrt{3}$ -Phase strukturell ähnlich sein sollte.

Zum Schluß soll nun noch die aus Acetylen und Wasserstoff gebildete "diffuse (2x2)-Struktur" - wie sie z.B. beim Zerfall des Äthylens über 200 K entsteht - charakterisiert werden. In Abb. 32 ist das Spektrum des (1/2 0)-Reflexes (Mitte) zusammen mit den entsprechenden der (2x2)-Phasen von C_2H_2 und H dargestellt *). Wenn auch nicht in allen Details, so ähnelt es doch im groben Verlauf stark dem Wasserstoffspektrum, dem des Acetylens dagegen kaum. Zusammen mit der Tatsache, daß sowohl die "diffuse (2x2)" als auch die (2x2)H bei ähnlichen Temperaturen einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Übergang zeigen, ist der Schluß naheliegend, daß hier im LEED-Bild im wesentlichen die (teilweise) Ordnung des Wasserstoffs beobachtet wird. Die Unterschiede in den Spektren können entweder durch einen möglichen Einfluß der Unordnung auf die Dynamik der Beugung erklärt werden oder mit einer zusätzlichen, dann aber extrem schwachen Restordnung der Acetylenmoleküle.

Aus dem Vergleich experimentell gewonnener Intensitätsspektren können also zusammenfassend folgende Schlüsse gezogen werden: C_2H_2 und C_2H_4 besitzen sehr wahrscheinlich den gleichen Adsorptionsplatz (zumindest bei (2x2)-Ordnung).

Die Maschen der $2\sqrt{3}$ - und $\sqrt{3}$ -Phasen des C_2H_2 sollten strukturelle Ähnlichkeiten besitzen.

Bei Koexistenz von C_2H_2 und H wird im wesentlichen die Ordnung des Wasserstoffs beobachtet.

*) Letzteres steht übrigens in hervorragender Übereinstimmung mit den Messungen von /Hov 77/.

4. Thermischer Zerfall von Acetylen und Äthylen

Zur Abrundung der Ergebnisse zum Adsorptionsverhalten von C_2H_2 und C_2H_4 wird in diesem Teilkapitel die Fragmentierung der Moleküle bei erhöhten Temperaturen ($T > 320$ K) untersucht. (Der Zerfall von Äthylen und Wasserstoff bei ca. 200 K wurde bereits in Kap. IV.2 angesprochen.

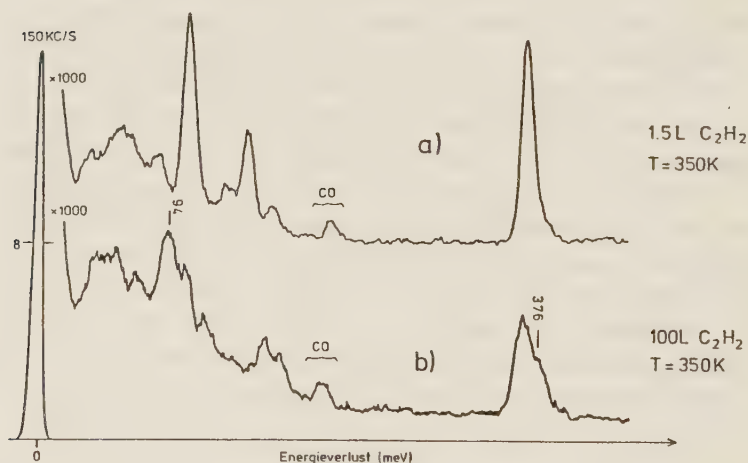


Abb. 33: EELS-Spektren (specular) zum Zerfall von C_2H_2 bei 350 K und höherem Angebot

Wie bereits in Kap. IV.1 erwähnt, beginnt der Zerfall des Acetylens bereits bei etwa 320 K und höherer Bedeckung, was durch Abb. 33 nochmals belegt wird. Im Bereich zwischen 320 und 400 K und einem Angebot von 1 - 2 L zeigt das EELS-Spektrum (Abb. 33a) noch völlig intakte C_2H_2 -Spezies (vgl. Abb. 13). Im Beugungsbild sind verwaschene (2x2)-Reflexe bzw. ein diffuser, halbzahliger Ring ($T > 370$ K) zu erkennen, woraus sich beim Abkühlen eine wohlgeordnete (2x2)-Struktur entwickelt. (Ordnungs-Unordnungs-Übergang, vgl. Kap. IV.1b). Weiteres Angebot im eingangs erwähnten Temperaturbereich führt schließlich zu einem stark erhöhten, aber kaum strukturierten Untergrund im LEED-Bild, der sich auch durch Abkühlen nicht verändert. Korrespondierend dazu kann im EELS-Spektrum eine Abnahme der Intensi-

täten der charakteristischen C_2H_2 -Verluste festgestellt werden bei gleichzeitiger Entstehung anderer Peaks, die auf die Existenz neuer Spezies an der Oberfläche hinweisen (Abb. 33b). Die so erhaltenen Spektren waren jedoch nicht in allen Einzelheiten (Anzahl und genaue Lage kleinerer Verluste) reproduzierbar, weshalb eine Schwingungsmoden-Zuordnung nicht versucht wurde. In allen beobachteten Spektren traten allerdings die intensitätsreichen Verluste bei 94 und 376 meV auf, welche bei gleichartigen Experimenten (18 L, $T = 300$ K) bereits von /Dem 78/ gefunden wurden. Die Autoren schließen daraus auf die Bildung von CH-Spezies. Unsere Messungen deuten aufgrund der stets zusätzlich beobachteten Verluste geringerer Intensität darauf hin, daß zumindest in Koexistenz dazu auch kompliziertere Spezies an der Oberfläche vorliegen sollten. Eine Koexistenz verschiedener, beim Zerfall entstehender Komplexe könnte auch die ungenügende Reproduzierbarkeit der gemessenen Spektren erklären. Diese müßten dann nämlich als Überlagerung verschiedener Spektren von Einzelkomplexen verstanden werden, deren relative Häufigkeit empfindlich von kleinen Unterschieden der Temperatur, Probenreinheit, Stufendichte und vieler anderer Parameter abhängen kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei einer Bedeckung von $\theta \leq 0,25$ an der Oberfläche die C_2H_2 -Spezies bis 400 K stabil sind. Bereits ab etwa 320 K zerfallen die Moleküle bei höherem Bedeckungsgrad, wahrscheinlich unter Bildung verschiedener, nicht näher identifizierter Kohlenwasserstoff-Komplexe. Da die Fragmentierung erst bei größerer Bedeckung beginnt, scheint die damit verbundene erhöhte Wechselwirkung zwischen den Molekülen diesen Prozeß zu begünstigen.

Obwohl Äthylen durch teilweise Dehydrierung im besprochenen Temperaturbereich ebenfalls zu C_2H_2 -Komplexen führt, konnte in diesem Fall keine Entwicklung neuer Kohlenwasserstoff-Spezies festgestellt werden. Bei etwa 400 K nimmt lediglich die Intensität der beobachteten Verluste im EELS-Spektrum ab und damit die Konzentration von C_2H_2 an der Oberfläche. Für dieses unterschiedliche Verhalten ist eindeutig der zusätzlich gebundene Wasserstoff verantwortlich, wie Koadsorptionsexperimente von C_2H_2 und H_2 beweisen.

Diese Unterschiede im beobachteten Fragmentierungsverhalten der Moleküle werden bei höheren Temperaturen noch deutlicher. Bei 500 K zeigt das EELS-Spektrum im Bereich kleinen Angebots (ca. 0,5 L) weder für C_2H_2 noch

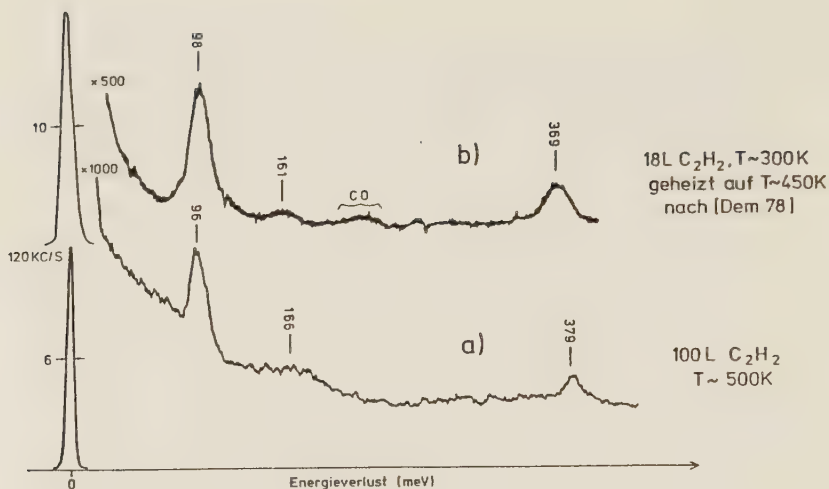


Abb. 34: EELS-Spektren zum Zerfall von C_2H_2 bei ca. 500 K

für C_2H_4 irgendwelche Verluste. Bei höherem Angebot ändert sich bei Äthylen das Spektrum nicht, beim Acetylen ist dagegen die Entwicklung von Kohlenwasserstoff-Spezies festzustellen (Abb. 34a)*). Bei diesen Temperaturen zeigt sich wieder gute Übereinstimmung mit [Dem 78] (Abb. 34b), obwohl dort nicht bei 500 K adsorbiert wurde, sondern eine bei 300 K erzeugte Phase (18 L) kurz hochgeheizt wurde. Unter Beachtung der von diesen Autoren darüber hinaus durchgeführten Untersuchungen mit C_2D_2 erscheint auch deren Folgerung plausibel, es könnte sich dabei um CH_2 -Gruppen bzw. CH_2 -Gruppen beinhaltende Polymere handeln.

*) Um Nachadsorption des schlecht gepumpten Acetylens bzw. von CO auf der kalten Oberfläche und damit verbundene Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, wurde die Probentemperatur während der Aufnahme des Spektrums bei konstant 500 K gehalten. Damit erklärt sich die Erhöhung des Untergrunds im niederenergetischen Teil (thermische Verbreiterung des Primärpeaks).

Bei höheren Temperaturen sind im EELS-Spektrum bis etwa 600 K keine besonderen Unterschiede feststellbar. Zwischen 600 und 700 K nimmt die Intensität der Verluste ab und über 700 K ist nur noch das Spektrum der reinen Oberfläche zu beobachten.

Weitere Informationen zum Adsorptionsverhalten in diesem Temperaturbereich können mit LEED gewonnen werden. Für beide Moleküle entsteht bei niedrigem Angebot ein kompliziertes Beugungsbild (Abb. 35), welches in /Ber 69/ als C_1 -Struktur bezeichnet wird und stets bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen sowie einiger anderer Kohlenstoff-enthaltender Moleküle auf der Ni(111)-Fläche beobachtet wird. Gemäß /Ber 69/ soll es sich dabei um carbidischen Kohlenstoff handeln, wie anhand eigener Messungen der charakteristischen Linienform des Kohlenstoffs im Augerspektrum bestätigt werden kann (Abb. 36a). Auf dem hexagonalen Grundgitter entsteht dabei eine 2-dimensionale NiC-Phase mit annähernd quadratischer Masche (nach /Ber 69/: $\alpha = 88,5^\circ$; $a = 4,90 \text{ \AA}$). Die Größe der Masche läßt vermuten, daß die oberste Nickellage unter dem Einfluß des Kohlenstoffs rekonstruiert unter Ausbildung einer leicht gestörten (100)-Fläche (Gitterabstand (100): $2,49 \text{ \AA}$) mit $(2 \times 2)C$ -Überstruktur. Ähnliche Rekonstruktionen der (111)-Fläche von fcc-Kristallen unter dem Einfluß elektronegativer Adatome wurden bereits bei der Adsorption von Schwefel auf Ni(111) /Car 69/ und Stickstoff auf Cu(111) /Hig 85/ beobachtet.

Bei höherem Angebot zeigen die Moleküle auch im Beugungsbild unterschiedliches Verhalten. Während mit C_2H_4 keine weitere Veränderung der C_1 -Struktur zu finden ist, kann im Fall des C_2H_2 ein isotropes Anwachsen des Untergrundes festgestellt werden bei gleichzeitiger Schwächung der Reflexintensitäten. Dieser Prozeß führt schließlich zum völligen Verschwinden des LEED-Bildes (einschließlich der Hauptstrukturreflexe), woraus auf eine mehrere Lagen starke, ungeordnete Schicht an der Oberfläche geschlossen werden muß. Die Entwicklung der Intensitäten von C_1 -Überstruktur- bzw. Hauptstrukturreflexen als Funktion des Angebots ist in Abb. 37 noch einmal dargestellt. Bis etwa 0,5 L bildet sich bei C_2H_2 und C_2H_4 die C_1 -Struktur parallel aus. Darüber ist für C_2H_4 eine Vervollständigung dieser Phase zu verzeichnen, die bei etwa 2 L abgeschlossen ist, bei C_2H_2 dagegen wird die Intensität der Reflexe im weiteren immer stärker gedämpft (offensichtlich durch entstehende ungeordnete CH_2 -Spezies) und verschwindet schließlich für sehr große Angebote (außerhalb des Bereichs dieser Messung). Da die

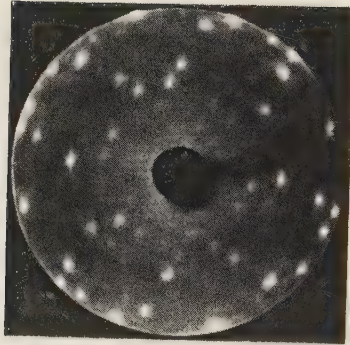


Abb. 35: Foto der NiC-Überstruktur ($E \approx 70 \text{ eV}$)

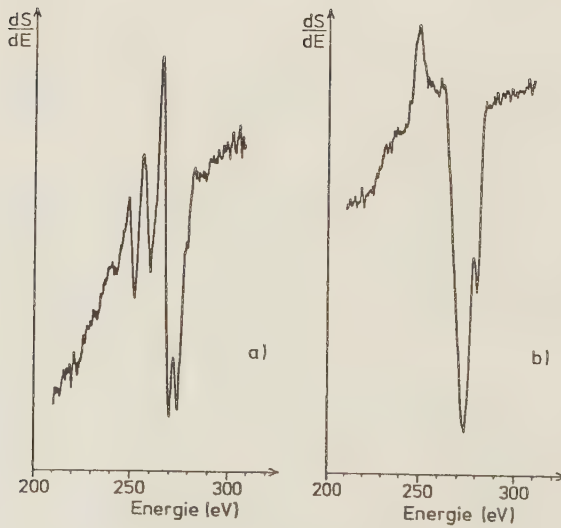


Abb. 36: Augerspektren des Kohlenstoff-Übergangs nach der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf Ni(111)

a) carbidische Form

b) graphitische Form

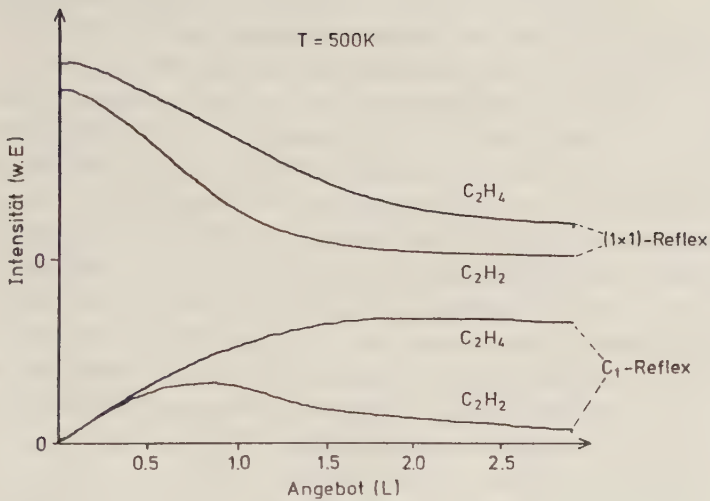


Abb. 37: Entwicklung von Reflexintensitäten der C₁-NiC-Struktur als Funktion des Angebots von C₂H₂ und C₂H₄

Hauptstrukturreflexe nicht überlagert sind von Reflexen der Überstruktur (nicht-koinzidente Maschen), stammt deren Intensität allein aus dem unter dem Carbide liegenden ungestörten Ni(111)-Bereich und wird deshalb grundsätzlich geschwächt. Dabei verläuft die Intensitätsabnahme der (1x1)-Reflexe - wie zu erwarten - bei C₂H₂ schneller als bei C₂H₄ *). Bemerkenswert ist hierbei, daß ab etwa 2 L die (1x1)-Reflexe bereits völlig verschwunden sind, ebenso wie alle durch Doppelbeugung entstandenen Reflexe, nicht aber die des NiC-Grundgitters. Das LEED-Bild zeigt in dieser Phase somit nur noch eine pseudoquadratische Ordnung. Diese unterschiedliche Schwächung der Reflexe der beiden geordneten Bereiche (Ni(111), NiC) kann nicht mehr allein durch eine darüber aufwachsende amorphe "CH₂-Deckschicht" erklärt

*) Die unterschiedliche Anfangsintensität ist vermutlich auf leichte Abweichungen vom senkrechten Einfall zurückzuführen.

werden. Es muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß bei zunehmendem Angebot auch die Dicke der geordneten NiC-Schicht weiter anwächst. Die Stabilitätsbereiche von Nickelcarbid bzw. der amorphen CH_2 -Schicht können aus temperaturabhängigen Messungen entnommen werden. Abb. 38a-c gibt die Entwicklung einer C_2H_2 -(2x2)-Struktur ($T_{\text{ad}} = 260 \text{ K}$) bei einer Heizrate von ca. 3 K/s wieder *). Wie schon mehrfach erwähnt, vermindert sich die Intensität der (2x2)-Reflexe bereits ab 320 K aufgrund der erhöhten Unordnung. Der Zerfall beginnt aber erst bei ca. 400 K, wie an der schnellen Entstehung der C_1 -Struktur und dem ersten Knick im Verlauf der (1x1)-Intensität zu erkennen ist. Im Bereich bis 650 K wächst die Intensität der C_1 -Reflexe weiter an, wohl aufgrund eines stetigen Zerfalls von CH_2 -Spezies. Durch das damit verbundene Anwachsen der Dicke der NiC-Schicht ist auch, die weitere Intensitätsabnahme der Hauptstruktureflexe erklärbar. Bei ca. 700 K zerfällt das Carbid, der Kohlenstoff diffundiert ins Innere und es bildet sich die (1x1)-Struktur der reinen Oberfläche aus.

Anders verläuft die Entwicklung der (1x1)-Reflexe, wenn von einer dicken, amorphen Schicht ausgegangen wird ($T_{\text{ad}} = 450 \text{ K}$, 100 L) (Abb. 38d). Zwar nimmt ebenfalls bei etwa 700 K - wenn das Carbid zerbricht - die Intensität der bei niedrigeren Temperaturen nicht sichtbaren Reflexe wieder zu, erreicht aber nicht ihren Endwert. Es bildet sich eine weitere Phase an der Oberfläche, die bis ca. 900 K stabil bleibt. Erst dann zerfällt auch diese, wie die zweite Intensitätszunahme der Hauptstruktureflexe zeigt. Bei der letzten Phase handelt es sich um Graphit wie aus der charakteristischen Auger-Linienform des Kohlenstoffs (Abb. 36b) und dem Auftreten des typischen "Graphitrings" im LEED-Bild zweifelsfrei geschlossen werden kann. Die thermische Zersetzung des Nickelcarbids und die Ausbildung einer graphitischen Phase bei etwa 700 K ist konsistent mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen /Gme 66, Ber 69, Hon 83, u.a./.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse etwa wie folgt deuten. Ab etwa 400 K zerfallen sowohl C_2H_2 als auch C_2H_4 auf der sauberen Ni(111)-Fläche zuerst vollständig unter Ausbildung einer geordneten Nickelcarbid-Phase. Auf dem so gebildeten Carbid dagegen unterscheiden sich die Reaktionswege für die verschiedenen Moleküle. Gegenüber dem Äthylen ist diese

*) Die Intensitäten sind logarithmisch aufgetragen, um den Einfluß des Debye-Waller-Faktors zu linearisieren. (Dies ist allerdings nur annähernd möglich, da die Abszisse aus meßtechnischen Gründen selbst nicht ganz linear ist.)

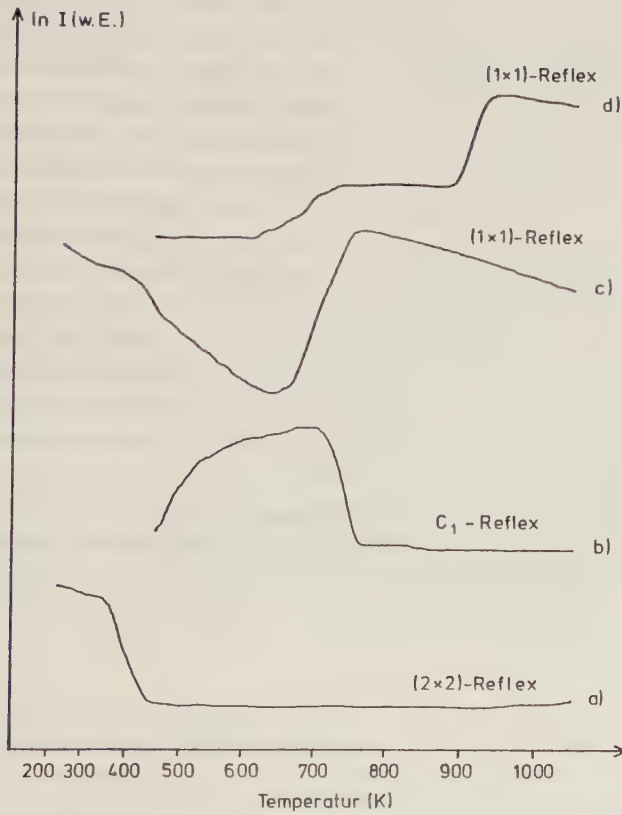


Abb. 38: Entwicklung von Reflexintensitäten (ausgehend von der C_2H_2 -(2x2)-Struktur) als Funktion der Temperatur

Schicht wahrscheinlich passiv, d.h. es findet bei diesen Temperaturen überhaupt keine weitere Adsorption statt. Nicht auszuschließen ist aber auch die Möglichkeit einer kombinierten Disproportionierungs- und Hydrierungsreaktion, die zu sofort wieder desorbierenden, gesättigten Kohlenwasserstoffen wie z.B. CH_4 , C_2H_6 führt /Has 83, und dort enthaltene Zitate/. Acetylen dagegen adsorbiert mit Sicherheit auf dem Nickelcarbid unter Fragmentierung der Moleküle. Aufgrund von Wasserstoffmangel ($\text{C:H} = 1:1$) ist hier offensichtlich keine vollständige Hydrierung möglich, es bilden sich maximal CH_2 -Gruppen. Die Existenz einer mehrere Atomlagen dicken, amorphen Schicht deutet dabei auf die Entstehung von Polymeren hin, welche an der Oberfläche noch stets freie Valenzen besitzen und somit weitere Adsorption ermöglichen. Der bei Bildung von CH_2 -Gruppen überzählige Kohlenstoff könnte leicht durch die wohl relativ offene Polymerschicht diffundieren und zum beobachteten weiteren Aufbau des Nickelcarbids führen. Der Zerfall des Carbids bei 700 K bedingt auch ein Zerschlagen der auf dem reinen Nickel instabilen Polymere. Die dabei auftretende plötzliche Übersättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff kann durch Diffusion ins Innere nicht schnell genug abgebaut werden, es kommt zur Bildung des thermisch stabileren Graphits.

Zur Absicherung und Verfeinerung der soeben aufgestellten Hypothesen wären allerdings noch ausführlichere Untersuchungen notwendig, die außerhalb des für diese Arbeit gesteckten Rahmens liegen.

V. MODELLVORSTELLUNGEN

Im letzten Kapitel wurden die experimentellen Ergebnisse zum Ordnungsverhalten von C_2H_2 und C_2H_4 vorgestellt. Es konnten jeweils drei geordnete Strukturen beobachtet werden ((2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ für C_2H_2 ; $c(4 \times 2)$, (2×2) , $(\frac{3}{1} \times \frac{1}{2})$ für C_2H_4), welche aufgrund nahezu identischer EELS-Spektren lediglich verschiedene Phasen ein und desselben Oberflächenkomplexes darstellen. Darüber hinaus zeigten LEED-Intensitätsmessungen, daß zumindest bei den (2×2) -Phasen von C_2H_2 und C_2H_4 derselbe Adsorptionsplatz vorliegen sollte. Zusammen mit der ersten Aussage bedeutet dies, daß dann alle Phasen der beiden Moleküle mit einem einzigen Adsorptionsplatz verifiziert sein müssen.

Auf dieser Basis sollen im folgenden Kapitel Modellvorstellungen zu den insgesamt fünf unterschiedlichen Phasen entwickelt werden. Im ersten Abschnitt wird angesprochen, welche Informationen v.a. aus der Analyse der EELS-Spektren bzgl. Symmetrie und Konfiguration des Einzelkomplexes gewonnen werden können. Im Anschluß daran wird auf die laterale Anordnung der Spezies in den diskreten Phasen eingegangen unter Berücksichtigung der verschiedenen möglichen Adsorptionsplätze. Im dritten Teil werden dann die in Kap. IV.1a beschriebenen Auffälligkeiten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase des Acetylens besprochen, bevor am Schluß des Kapitels zusammenfassend die einzelnen Teilergebnisse im Hinblick auf eine Auswahl des wahrscheinlichsten Adsorptionsplatzes verglichen und gegeneinander abgewogen werden.

1. Konfiguration der einzelnen Moleküle

Wie bereits in Kap. III.1 angesprochen, ergeben sich schon bei etwas komplizierteren Molekülen wie C_2H_2 oder C_2H_4 beträchtliche Schwierigkeiten, die in den EELS-Spektren beobachteten Verluste eindeutig bestimmten Schwingungsmoden der zu charakterisierenden Spezies zuzuordnen. Dies liegt einerseits daran, daß durch Rehybridisierung bzw. Konfigurationsänderungen bei der Adsorption an der Oberfläche Vergleiche zu den Spektren freier Moleküle nur geringe Aufschlüsse erwarten lassen, andererseits nur wenige geeignete metallorganische Komplexe - welche die Bindungsverhältnisse zur Oberfläche besser widerspiegeln sollten - überhaupt existieren bzw. eindeutig charakterisiert sind. Ein Paradebeispiel für den Wandel der Inter-

$C_2H_2 / Ni(111)$	
beob. Verluste (meV)	Zuordnung nach /Iba 81/
35	Ni-Phonon
63	NiC-Streckschwingung
85	CH-Biegeschwingung (s), "nicht komplanar" *)
108	CH-Biegeschwingung (as), "nicht komplanar" *)
135	CH-Biegeschwingung (s), "komplanar" *)
153	CC-Streckschwingung
172	CH-Biegeschwingung (as), "komplanar" *)
366	CH-Streckschwingung (s) *)

*) Die Bezeichnungen "symmetrisch (s)" bzw. "asymmetrisch (as)" und "komplanar" bzw. "nicht komplanar" sind als Illustration gedacht und sollen nicht die tatsächliche Existenz einer Spiegelebene unterstellen.

Tab. 1: Zuordnung der in den EELS-Spektren beobachteten Verluste für C_2H_2

$C_2H_4 / Ni(111)$	
beob. Verluste (meV)	Zuordnung nach /Bar 82/
41	Ni-Phonon (?)
56 72	NiC-Streckschwingung
87	CH_2 -''Schaukel''-Schwingung
110	CH_2 -''Verdrehungs''-Schwingung
118	CH_2 -''Verdrehungs''-Schwingung + H-Bindung *)
137	CH_2 -''Wedel''-Schwingung
149	CC-Streckschwingung
161	CH_2 -''Scher''-Schwingung + H-Bindung *)
178	CH_2 -''Scher''-Schwingung
337	CH_2 -Streckschwingung (s) + H-Bindung
367	CH_2 -Streckschwingung (s)

*) Zweifelhaft bleibt die Zuordnung der Verluste bei 118 bzw. 161 meV, deren Richtigkeit auch davon abhängt, welche Wasserstoffatome überhaupt eine Zweizentrenbindung aufweisen.

Tab. 2: Zuordnung der in den EELS-Spektren beobachteten Verluste für C_2H_4

pretation stellt die Raumtemperaturphase von C_2H_4 auf Pt(111) dar, zu der bisher insgesamt nicht weniger als fünf chemisch verschiedene Spezies (davon vier anhand von EELS-Untersuchungen) vorgeschlagen wurden (vgl. /Iba 82/). Aber auch für das hier betrachtete System C_2H_2 /Ni(111) wurden bereits drei unterschiedliche Modenzuordnungen der beobachteten Verluste getroffen /Ber 78, Dem 79, Iba 81/. In diesem Fall waren die voneinander abweichenden Interpretationen hauptsächlich bedingt durch ungenügende Auflösung bzw. Empfindlichkeit der Messungen.

In den Jahren 1979-1982 wurden von Ibach und Mitarbeitern ausführliche Untersuchungen zu den in dieser Arbeit betrachteten Systemen C_2H_2 bzw. C_2H_4 /Ni(111) unter besten experimentellen Bedingungen durchgeführt (speziell zur Winkelabhängigkeit der Verlustintensitäten unter begleitendem Einsatz deuterierter Gase), so daß die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen kaum in Zweifel zu ziehen sind. Da unsere eigenen Messungen (wie in Kap. IV.1 und 2 diskutiert) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Gruppe stehen, erscheint es vernünftig, die dort getroffenen Zuordnungen zu übernehmen. Die sich somit ergebenden Interpretationen der beobachteten Spektren für C_2H_2 und C_2H_4 sind als Übersicht in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Aus den gefundenen Schwingungsmoden kann abgelesen werden, daß die Moleküle bei der Adsorption zwar stark rehybridisieren und damit eine gegenüber der Gasphase modifizierte Konfiguration (Änderung von Bindungswinkeln bzw. -längen) zeigen, jedoch im Gegensatz zur Adsorption an Pt(111) und Rh(111) keine chemisch andersartigen Spezies wie beispielsweise Äthylidin entstehen.

Die niedrige Energie der CC-Streckschwingung (ca. 150 meV) weist darauf hin, daß die Hybridisierung der Kohlenstoffatome nach der Adsorption annähernd sp^3 -Charakter besitzt (zum Vergleich die Energien der CC-Schwingung für freie Moleküle: 123 meV (C_2H_6), 201 meV (C_2H_4), 245 meV (C_2H_2), nach /Shi 77/) und deshalb einen CC-Abstand von 1,40 - 1,45 Å erwarten läßt. Für diese Schlußfolgerung spricht auch die niederenergetische CH-Streckschwingung bei ca. 366 meV /Iba 82/. Unter Einbeziehung der chemischen Verwandtschaft zur Gasphase (d.h. an jedem Kohlenstoff ist noch die gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen gebunden) kann deshalb davon ausgegangen werden, daß bei Acetylen und Äthylen jeweils beide Kohlenstoffatome Bindungen zur Unterlage besitzen.

Da also bei beiden Spezies die Bindungsstärke zwischen den Kohlenstoffatomen in der gleichen Größenordnung liegt, Acetylen aber gegenüber dem Äthylen einen Wasserstoff pro C-Atom weniger besitzt, ist anzunehmen, daß die Bindung der C_2H_2 -Spezies zur Unterlage deutlich stärker sein sollte. Damit ist der Grund für die beim Äthylen beobachtete deutlich höhere Beweglichkeit an der Oberfläche zu sehen, die sich darin ausdrückt, daß C_2H_4 selbst bei den niedrigsten Temperaturen geordnete Phasen zeigt, C_2H_2 dagegen erst ab etwa 200 K. Auch der Umstand, daß Äthylen thermisch desorbieren kann (bei Umwandlung von Endstruktur in die (2x2)-Phase), deutet auf eine schwächere Bindung zur Unterlage hin.

Aus einer Analyse der Dipolaktivität der einzelnen Schwingungsmoden (d.h. verstärkte Intensität im spiegelnd reflektierten Strahl) kann auf die Symmetrie des Adsorbatkomplexes geschlossen werden /Iba 82/. Im Fall des Acetylens ist dessen Symmetrie klar bestimmbar; da alle vier Biegeschwingungen des Wasserstoffs dipolaktiv sind, kann sie nur noch C_1 sein (es besitzt also keinerlei Symmetrieelemente) /Iba 81/. Für das Äthylen können keine so klaren Aussagen getroffen werden. Die Symmetrie dieses Komplexes ist mit Sicherheit geringer als C_{2v} /Leh 79/, wegen des von /Bar 82/ gefundenen Dipolcharakters der CH_2 -''Schaukel-'-' und ''Verdrehungs-'-'Moden wahrscheinlich nur C_2 oder C_1 .

Erfahrungsgemäß ist bei mehr als zweiatomigen Molekülen eine direkte Bestimmung des Adsorptionsplatzes anhand von EELS-Messungen nicht möglich, es kann lediglich versucht werden, ihn aus Bindungscharakter und Symmetrie des Komplexes zu folgern. Aufgrund des vorstehend angesprochenen Bindungscharakters der Moleküle zur Unterlage (d.h. beide Kohlenstoffe besitzen Bindungen zum Nickel) kann eine völlig oder nahezu senkrechte Anordnung der CC-Achse ausgeschlossen werden. Sie muß deshalb parallel oder nur leicht geneigt zur Oberfläche stehen *). Auf der Basis der EELS-Spektren und der Tatsache, daß bei der Beugung keine inkommensurablen Strukturen gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, daß alle Moleküle stets ein und denselben von der Symmetrie der

*) Der dominante Dipolcharakter der CC-Schwingung /Iba 81, Bar 82/ schließt nicht unbedingt eine parallele Anordnung dieser Bindung aus, da eine Schwingung der C-Atome i.a. von einem oszillierenden Elektronenaustausch mit der Unterlage begleitet ist, woraus sich ebenfalls ein zur Oberfläche senkrechtcs Dipolmoment ableiten läßt.

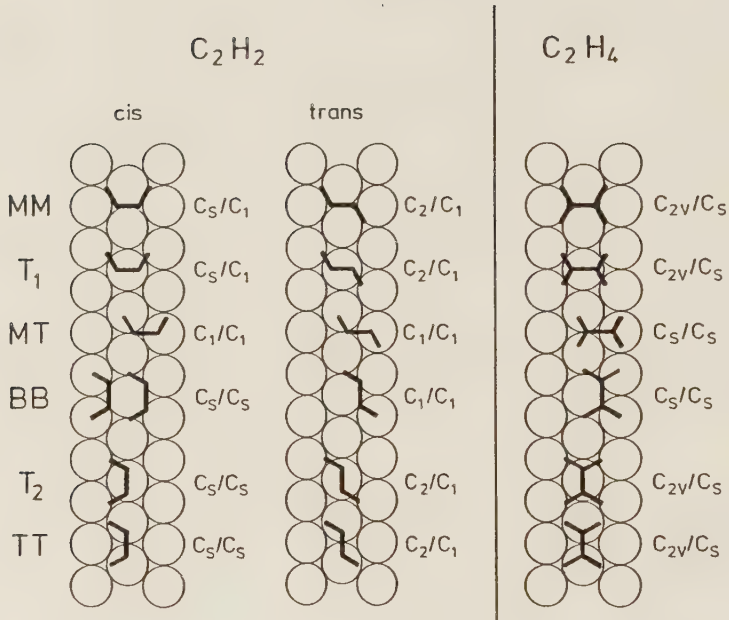


Abb. 39: Mögliche Konfigurationen für die C_2H_2 - bzw. C_2H_4 -Moleküle und ihre Punktsymmetrie

(C_x/C_y : Punktsym. unter Berücksichtigung der 1. Ni-Lage/
Punktsym. unter Berücksichtigung von 1. und 2.
Ni-Lage)

(M: Muldenplatz, T: Topplatz, B: Brückenplatz)

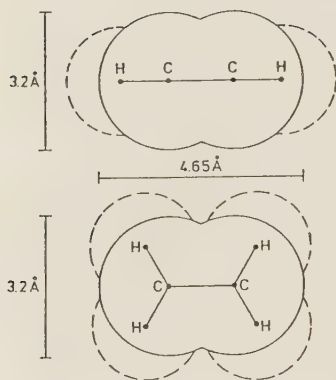
Oberfläche ausgezeichneten Bindungsplatz einnehmen. Unter diesen Voraussetzungen sind insgesamt sechs vom Prinzip her verschiedene Konfigurationen denkbar, die in Abb. 39 für C_2H_2 und C_2H_4 dargestellt sind.

Da der Acetylenkomplex kein Symmetrieelement besitzen darf, kann das Molekül nicht komplanar zu einer senkrecht auf der Oberfläche stehenden Ebene sein. Die Wasserstoffe müssen vielmehr zur Seite hin in cis- oder trans-Konfiguration abgewinkelt liegen, was unter Beachtung der annähernden sp^3 -Hybridisierung auch durchaus vorstellbar ist.

In Abb. 39 ist zu den jeweiligen Adsorptionsmodellen die Punktgruppe des Komplexes angegeben, sowohl ohne (1. Symbol) als auch mit Einbeziehung der zweiten Nickellage (2. Symbol). Es können deshalb sofort die cis-Konfigurationen der BB-, T_2 - und TT-Modelle ausgeschlossen werden, alle anderen Plätze zeigen, teilweise unter Berücksichtigung der 2. Lage, nur C_1 -Symmetrie. Die zweite Nickellage kann aber nur dann die Symmetrie des Moleküls beeinflussen, wenn auch eine Wechselwirkung besteht. Eine solche ist gut vorstellbar für das MM-Modell, bei dem die Kohlenstoffatome direkt über den Mulden der obersten Lage positioniert sind, woraus eventuell sogar eine leichte Neigung der CC-Achse gegenüber der Oberfläche induziert werden könnte. Bei den T_1 -, T_2 - und TT-Plätzen sind dagegen nur Bindungen der C_2H_2 -Spezies mit der ersten Lage zu erwarten, ihre Symmetrie sollte damit C_2 bleiben. Unter dieser Betrachtung sind also für Acetylen nur die MM-, MT- und BB(trans)-Modelle mit der geforderten C_1 -Symmetrie verträglich. Bei Äthylen verläuft die Diskussion ganz analog. Eine Reduktion der zu hohen C_{2v} -Symmetrie durch den Einfluß der zweiten Lage erscheint auch hier nur für die MM-Konfiguration plausibel, weshalb davon ausgegangen wird, daß wiederum lediglich die MM-, MT- und BB-Modelle als mögliche Adsorptionsplätze in Frage kommen. Allerdings zeigen auch diese immer noch C_s -Symmetrie. Eine weitere Erniedrigung zu C_2 bzw. C_1 ist nur durch geeignete laterale Verschiebung und/oder Drehung des Moleküls möglich, wofür sich zwar in jedem der Fälle mehr oder weniger plausible Gründe finden lassen (vgl. z.B. /Dem 78/1/), deren Ausführung im einzelnen hier aber zu weit führen würde.

Ein Aspekt zur Konfiguration des Äthylens wurde bisher noch nicht angesprochen. Wie aus Tab. 2 und Abb. 26 und 27 zu entnehmen ist, zeigen die EELS-Spektren neben der normalen CH-Streckschwingung bei 367 meV noch eine sogenannte "CH-Softmode" bei 337 meV, die auf eine Streckschwingung des Wasserstoffs mit reduzierter Rückstellkraft zurückzuführen ist. Daraus

MOLEKÜLE



Bindungslängen

	d_{CC}	d_{CH}
Äthan ¹⁾	1.533 Å	1.100 Å
Äthylen ¹⁾	1.334 Å	1.085 Å
Acetylen ¹⁾	1.204 Å	1.065 Å
OF-Spezies	~1.45 Å	~1.1 Å

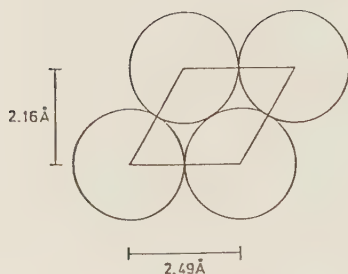
Van-d.-Waals-Radien ¹⁾

r_C	~ 1.6 Å
r_H	~ 1.2 Å

Flächenbedarf d. Moleküls (ohne H)

$$F_H: \sim 12.6 \text{ Å}^2$$

NI(111)-FLÄCHE



Gitterabstand ²⁾

$$d_{NiNi}: 2.4918 \text{ Å}$$

Fläche der Einheitsmasche

$$F_{Ni}: 5.38 \text{ Å}^2$$

1) nach /Pau 68/

2) nach /Gra 72/

Abb. 40: Vergleich der Dimensionen von Molekülen und Nickel-Grundgitter

ist zu schließen, daß einige (wahrscheinlich zwei) der Wasserstoffatome zusätzliche schwache Bindungen (Zweizentrenbindungen) zu den Nickelatomen aufbauen, wie das auch bereits bei C_6H_{12} auf mehreren Metallflächen beobachtet wurde /z.B. Dem 78/2, Hof 81/. Die daraus resultierende geringere CH-Bindungsstärke kann als Ursache für den bei 200 K beobachteten Zerfall zu Acetylen angesehen werden. Das Adsorptionsmodell sollte also zwei Paare nicht äquivalent gebundener Wasserstoffe beinhalten. Aufgrund der C_s -Symmetrie ist das stets erfüllt für die MM-, MT- und BB-Plätze. Die beim Zerfall entstehenden HCCH-Spezies ergeben sich für die BB-Konfiguration automatisch, im Falle der MM- bzw. MT-Plätze wäre ein intramolekularer Protonentransfer von einem Ende des Moleküls zum anderen notwendig. Da ein solcher Prozeß einen komplizierteren Reaktionsablauf und eventuell auch höhere Aktivierungsenergie erfordern würde /Dem 78/1/, erscheint nach diesem Gesichtspunkt die BB-Lage am günstigsten.

2. Modelle der geordneten Phasen

a. Charakterisierung der Objekte

Vor einer Diskussion der verschiedenen möglichen Modelle zu den beobachteten Phasen ist es notwendig, zuerst die betrachteten Objekte - adsorbierte Moleküle, Nickel-Grundgitter, Überstrukturmaschen und Adsorptionsplätze - hinsichtlich ihrer Größe und Beschaffenheit zu charakterisieren bzw. zu klassifizieren.

Die zu erwartenden Dimensionen der Moleküle im Vergleich zum Nickel-Grundgitter sind als Übersicht in Abb. 40 zusammengestellt. Zur Abschätzung des Platzbedarfes wurden gemäß /Pau 68/ die Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome zugrundegelegt und die Moleküle in einer dem freien Zustand entsprechenden Konfiguration gezeichnet. Da einerseits die Bindungswinkel der Wasserstoffatome bezüglich der CC-Achse und der Oberfläche recht unbestimmt sind, sie andererseits auch nur wenig über die Kohlenstoff-Sphären hinausragen, werden sie im weiteren in grober Näherung außer acht gelassen.

Die Darstellung verdeutlicht, daß die Moleküle eine längliche Gestalt besitzen, weshalb ihre Orientierung im Hinblick auf die laterale Anordnung an der Oberfläche berücksichtigt werden muß. Es erscheint deshalb unverständ-

lich, weshalb z.B. in /Dem 78/1/ ein VdW-Radius für das gesamte Molekül angenommen wird, woraus dann natürlich ein viel größerer Platzbedarf als hier resultiert.

Ein simpler Vergleich der in Abb. 40 bestimmten Flächen von Molekül und Nickelmasche führt zu einer obersten Schranke für die Bedeckung von $\theta \sim 0,43$. Da sich einerseits die Projektionsfläche des Moleküls auch durch Verkipfung der CC-Achse gegen die Oberfläche (um nicht zu große Winkel) nur wenig verkleinert, andererseits die Nebenbedingung besteht, daß die Spezies auf definierten, äquivalenten Plätzen des Grundgitters adsorbiert sein müssen, sollte die tatsächlich zu erwartende maximale Bedeckung kleiner und von der gegenseitigen sterischen Anordnung der Moleküle abhängig sein.

Abschließend dazu noch eine Bemerkung zu den VdW-Radien, welche üblicherweise als äußere Begrenzung der Moleküle im Sinne eines Hartschalenmodells angesehen werden. Tatsächlich jedoch ist der sich bei der Adsorption ergebende nächste Abstand der Spezies bestimmt von der Bilanz aus Energiegewinn durch Bindung an der Oberfläche und Energieverlust aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Deshalb kann durchaus ein nicht zu großer Überlapp der VdW-Schalen benachbarter Komplexe zulässig sein. (In besonders großem Umfang wurden derartige Kompressionen v.a. bei der Adsorption von Alkaliatomen beobachtet; /z.B. Mue 82/.

Für die Entwicklung von Modellen zu den beobachteten Phasen ist es notwendig zu wissen, ob die jeweiligen Maschen primitiv sind oder zusätzliche Basismoleküle beinhalten. Da eine direkte Bestimmung der Zahl der adsorbierten Moleküle - beispielsweise mit AES oder TDS - hier nicht möglich war (vgl. Kap. III.3), muß eine Abschätzung auf der Grundlage sterischer Überlegungen durchgeführt werden.

Die für C_2H_2 bzw. C_2H_4 gefundenen Strukturen $c(4 \times 2)^*$, (2×2) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ entsprechen unter der Annahme primitiver Maschen einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,25$ bzw. $0,33$. Daraus kann für diese drei Phasen mit Sicherheit geschlossen werden, daß sie keine weiteren Basismoleküle in der Masche besitzen dürfen ("sterische Grenzbedeckung": $\theta = 0,43!$). Anders dagegen ist die Situation bei der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ (bzw. $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$)-Struktur und der $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$. Da sich beide durch zusätzliches Angebot aus einer (2×2) -

*) Bei der $c(4 \times 2)$ wird hier die nicht zentrierte Masche $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ zugrundegelegt.

Phase entwickeln, sollte für sie gelten: $0,25 < \theta \leq 0,43$. Somit ergeben sich für die $2\sqrt{3}$ -Struktur eine Basis von 4 (bzw. 2) Molekülen pro Einheitsmasche und $\theta = 0,33$ wie auf der sauberen Oberfläche *) und für die C_2H_4 -Endstruktur ebenfalls eine Basis von 2 Molekülen mit $\theta = 0,40$.

Zum Schluß soll noch eine Klassifizierung der in Abb.39 dargestellten Adsorptionsplätze unternommen werden (Tab. 3). Die Einteilung der Konfigurationen in verschiedene Klassen soll im weiteren die Diskussion erleichtern, da viele der beobachteten Phänomene auf innerhalb der Klassen gemeinsame Eigenschaften der Plätze zurückgeführt werden können.

Da sich die Beugung insensitive auf die Lage der Wasserstoffatome (wegen deren geringen Streuvermögens), muß hier nur die Position der CC-Bindung betrachtet werden. Es zeigt sich, daß die Konfigurationen in zwei Klassen (1,2) eingeteilt werden können, deren jeweilige Elemente durch laterale Verschiebung ineinander übergeführt werden, oder in drei Klassen (A, B, C), deren jeweils zwei Elemente einen gemeinsamen Schwerpunkt besitzen und dabei aufeinander senkrecht stehen. **)

Die letzteren Klassen unterscheiden sich - neben der Schwerpunktlage - in der Zahl der auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze und damit auch hinsichtlich deren Minimalabstände. Es sei dazu allerdings bemerkt, daß die Adsorptionsplätze - mit Ausnahme von T_1 und T_2 - kein Punktgitter darstellen, d.h. die angeführten gebrochenzahligen Abstände stehen für keinen Platz in allen Richtungen zur Verfügung.

*) Theoretisch wäre für die $2\sqrt{3}$ -Struktur auch eine Basis von fünf Molekülen ($\theta = 0,42$) denkbar. Da sich hierfür aber weder eine akzeptable Anordnung finden läßt, noch ein erkennbarer Grund vorliegt, warum sich die Moleküle unter Einfluß von CO derart eng arrangieren sollten, wird diese Möglichkeit hier nicht weiter verfolgt.

**) Bei dieser Klassifizierung ist die Möglichkeit einer Verkipfung der CC-Achse gegen die Oberfläche nicht berücksichtigt.

		A	B	C	KLASSEN
ORIENTIERUNG	$\perp a$	MT	MM	T_1	1
	$\parallel a$	BB	TT	T_2	2
Zahl der Plätze pro Nickelatom		6	3	1 ¹⁾	
Kleinster Abstand zwischen äquivalenten Plätzen		$\frac{a}{4}$ ²⁾ $\frac{a}{2}$ ³⁾	$\frac{a}{2}$ ²⁾ a ³⁾	a ²⁾ a ³⁾	

a: Translationsvektor des Nickelgitters

1) Je 3 Orientierungen pro Platz

2) Mit Drehung der Molekülachse um den Schwerpunkt

3) Ohne Drehung der Molekülachse

Tab. 3: Klassifizierung der Bindungsplätze

b. Die primitiven Maschen

In diesem Abschnitt sollen die Phasen (2×2) , $c(4 \times 2)$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ besprochen werden. Zur Verdeutlichung der Einheitsvektoren dieser Strukturen und um eine primitive Masche für die $c(4 \times 2)$ angeben zu können, wird zunächst auf die Matrixdarstellung übergegangen (Tab. 4). Aus dieser wird ersichtlich, daß die Translationsvektoren der Überstrukturen in allen Fällen Untermen- gen der Grundgittervektoren darstellen; die drei Maschen also stets nur äquivalente Plätze auf dem Nickelgitter verbinden. Aus diesem Grund kann hier die Diskussion auf einen Vergleich der beiden Klassen 1 und 2 (siehe Tab. 3) beschränkt werden.

Wood'sche Nomenklatur *)	Matrixdarstellung *)
(2×2)	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$
$c(4 \times 2)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$

*) Nach /Ert 74/

Tab. 4: Gegenüberstellung verschiedener Nomenklaturen
zu den primitiven Maschen

Bei allen Phasen treten nur die zwei nicht durch Symmetrieoperationen ineinander überführbaren Basisvektoren $(2 \ 0)$ und $(1 \ 2)$ der Längen $4,98 \text{ \AA}$ und $4,31 \text{ \AA}$ auf. Da der $(2 \ 0)$ -Vektor länger ist als die größte Ausdehnung des Moleküls, kann er mit jeder Konfiguration verifiziert werden. Der $(1 \ 2)$ dagegen ist kürzer als die Längsachse des Moleküls, weshalb in Abb. 41 die insgesamt vier verschiedenen Anordnungen (zwei pro Klasse) genauer betrachtet werden. Während in Klasse 2 noch beide Variationen mit einem Hartschalenmodell des Moleküls vereinbar sind, erfordert der $(1 \ 2)$ -Vektor der Klasse 1 einen bereits merklichen Überlapp. Dieser kann im Fall der



Abb. 41: Verschiedene mögliche Anordnungen der Moleküle im Abstand $\sqrt{3} a$ (a : Abstand der Ni-Atome)

$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur durch Wahl der äquivalenten $\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ -Masche vermieden werden, nicht jedoch bei der $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Phase.

Da aber einerseits der Überlapp nicht so gravierend erscheint, daß aus ihm ein völliger Ausschluß der Klasse 1 zu folgern wäre, andererseits durch leichte Neigung der CC-Achse ($10-20^\circ$), wie das bei MM- und MT-Plätzen denkbar ist, vollständig vermieden werden kann, liefert die sterische Analyse dieser drei Phasen praktisch keine Auswahlkriterien für den Adsorptionsplatz (außer vielleicht einem leichten Minus für T_1).

c. Die nicht-primitiven Maschen

Da das Beugungsbild nur die Translationssymmetrie eines Systems widerspiegelt, ist es prinzipiell nicht möglich, allein daraus die Anordnung der Streuer innerhalb der Masche zu ermitteln, es müssen vielmehr die Intensitäten der Reflexe ausgewertet werden. Da diese bei jeder einzelnen Energie drastisch durch die Mehrfachstreuung beeinflusst werden, ist dazu i.a. eine vollständige Strukturanalyse notwendig. In speziellen Fällen kann man jedoch auch ohne ausführliche Strukturanalyse auf die relative Anordnung der Streuer innerhalb der Basis schließen. Diese muß z.B. dafür verantwortlich sein, wenn sich verschiedene Reflexe im Mittel über alle Energien deutlich in ihren Intensitäten unterscheiden. Die mittleren Intensitätsverhältnisse sollten dann bereits in einer einfachen kinematischen Rechnung zum Ausdruck kommen.

Beide hier zu betrachtenden Phasen zeigen solche Effekte. So sind bei der $2\sqrt{3}$ -Struktur stets die Intensitäten der halb- und drittelzahligen Reflexe (meist um ein Vielfaches) gegenüber den anderen Überstrukturreflexen erhöht (vgl. Abb. 20a und 21). Bei der $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Phase sind sogar bei allen Energien nur ein Teil der zugehörigen Reflexe überhaupt eindeutig beobachtbar (vgl. Abb. 24b). Gerade bei diesen beiden Strukturen sollten sich die Intensitätsverhältnisse durch Mehrfachbeugung nicht dramatisch ändern. Wegen des insgesamt schwachen Streuvermögens der Moleküle ist zu erwarten, daß v.a. Doppelbeugungsprozesse zwischen der Adsorbatlage und dem Nickelgitter eine größere Rolle spielen. Diese aber können hier die Intensität stets nur zwischen den intensitätsreichen und zwischen den intensitätsschwachen Reflexen verteilen. Es ist deshalb anzunehmen, daß in diesen speziellen Fällen auch einfache kinematische Rechnungen *) zumindest gewisse Aufschlüsse über den Aufbau der zugrundeliegenden Maschen liefern können.

Vor einer Entwicklung von Modellen zur $2\sqrt{3}$ -Phase muß zuerst noch über die tatsächlich vorliegende Translationsmasche diskutiert werden. Eine echte $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Masche würde die streng periodische Wiederholung einer Konfiguration von vier Molekülen erfordern. Diese vier Basismoleküle müßten

*) Diese Rechnungen basieren im Prinzip auf der Fouriertransformation einer zweidimensionalen (endlichen oder unendlichen) Anordnung von Punktstreuern. Die einzelnen Moleküle wurden dabei durch ein Streuerpaar mit dem Abstand der CC-Bindungslänge (vgl. Abb. 40) symbolisiert.

dabei derart ungeordnet sein, daß daraus keine kleinere Translationsmasche entsteht. Eine solche Anordnung wäre nur dann leicht vorstellbar, wenn es auch vier verschiedene äquidistante Orientierungen der Moleküle gäbe. Es könnte sich dann (auch bzgl. der Maschengröße) eine der (111)-Ebene eines kondensierten C_2H_2 -Kristalls entsprechende Struktur ergeben /Ans 70/. Eine solche Ordnung des Adsorbats ist z.B. von N_2 auf Graphit bekannt ("pinwheel structure", /Fai 85/).

Bei allen realistischen Möglichkeiten dagegen müßten entweder vier bzgl. des $\sqrt{3}$ -Gitters inäquivalente Adsorptionsplätze eingenommen werden, was aufgrund der dabei notwendigerweise auftretenden geringeren Nächst-Nachbar-Abstände sterisch nicht möglich ist, oder es ergäbe sich eine nicht-gleichgewichtige Verteilung der gegenseitigen Anordnungen der Moleküle innerhalb einer Masche (also z.B. drei Moleküle in $\sqrt{3}$ -Ordnung, eines davon abweichend). Daß sich solche Konfigurationen periodisch wiederholen können, erscheint aus Symmetriegründen kaum denkbar. Jedoch müßten für eine $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur lediglich benachbarte in $\sqrt{3}$ -Ordnung befindliche Reihen periodisch gegeneinander verschoben sein bzw. verschiedene Orientierung besitzen (z.B. wie die "herring bone structure" von N_2 /Graphit /Fai 85/. Diese Alternative ist nicht nur leichter vorstellbar, sondern wird darüber hinaus gestützt von der Ähnlichkeit der Intensitätsspektren drittelzahliger Reflexe mit denen der $\sqrt{3}$ -Phase, was auf eine von dieser nur wenig abweichende Konfiguration schließen läßt. Aus diesen Gründen beschränkt sich die weitere Diskussion lediglich auf $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Maschen.

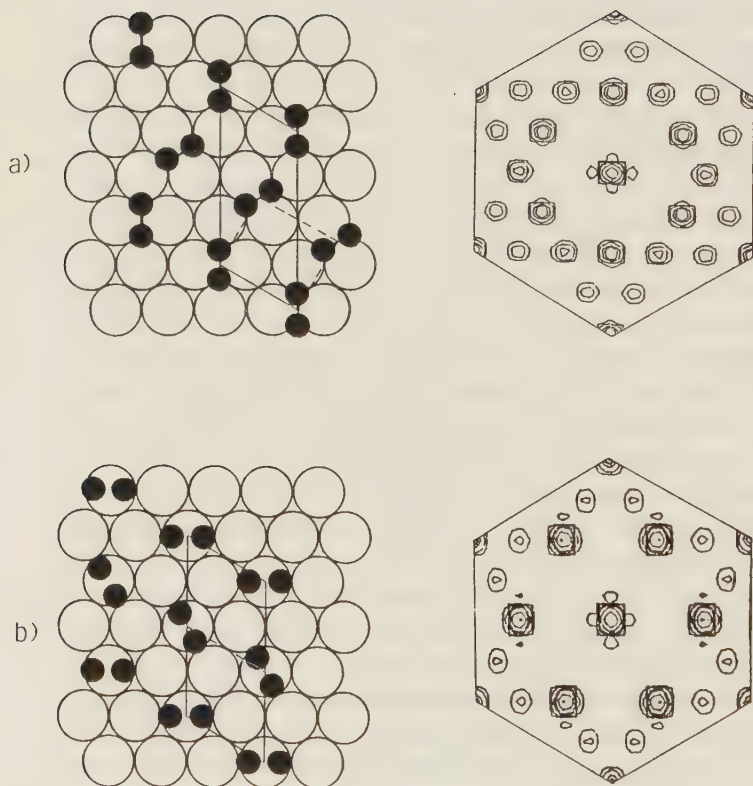
Wie bereits angesprochen, sollten alle Modelle zur $2\sqrt{3}$ -Phase aus alternierenden Reihen bestehen, welche linear eine $\sqrt{3}$ -Periodizität zeigen. Bei der relativ großen Packungsdichte ($\theta = 0,33$) und unter der Voraussetzung, daß auch hier kein größerer Überlapp der Molekülsphären zulässig ist, kann davon ausgegangen werden, daß der gegenseitige Abstand der Reihen zumindest annähernd gleich sein sollte. Unter diesen Randbedingungen können für die verschiedenen Plätze aber immer noch insgesamt etwa 15 nicht-äquivalente Modelle gefunden werden, je nachdem, welche Unterschiede in den Reihenabständen maximal zugelassen werden. Die kinematischen Rechnungen all dieser Strukturmodelle zeigen den generellen Trend, daß die Intensitätsverhältnisse der Reflexe nur dann größenordnungsmäßig richtig wiedergegeben werden, wenn das zweite Molekül etwa im Zentrum der Masche positioniert ist. Das hängt damit zusammen, daß eine echte Zentrierung zu einer Quasitranslationsmasche $\begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ führen würde, welche die als besonders

intensitätsreich eingestuften Reflexe gerade in 1. Beugungsordnung erzeugen würde. Als Beispiel für den beschriebenen Einfluß der Position des zweiten Moleküls auf die Intensitäten zeigt Abb. 42 zwei der möglichen $2\sqrt{3}$ -Maschen (eine innen- und eine seitenzentriert) zusammen mit den zugehörigen kinematischen Rechnungen. Zum besseren Vergleich mit dem Experiment stellen die Konturplots der Rechnungen bereits das Ergebnis einer Mittelung über alle sechs möglichen Domänenorientierungen dar *).

Wie aus Tab. 3 zu erkennen, ist mit Klasse-C-Plätzen der zur Zentrierung der Maschen notwendige Vektor $(3/2\ 0)$ auch nicht annähernd verifizierbar, weshalb die T_1 - und T_2 -Konfigurationen als unwahrscheinlich betrachtet werden müssen. Unter den anderen vier Plätzen kann - bei Berücksichtigung der beschränkten Aussagekraft kinematischer Rechnungen - keine engere Auswahl getroffen werden. Abb. 43 zeigt die sich somit für die übrigen bleibenden Adsorptionsplätze ergebenden möglichen Basisanordnungen, wenn von relativ äquidistanten Abständen zwischen den $\sqrt{3}$ -Reihen ausgegangen wird. Da bei den Maschen zu MM und BB (a) jedoch der Abstand zwischen den C-Atomen benachbarter Moleküle sehr klein ist, erscheinen diese aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich.

Bis auf die Modelle (a) der BB- und MT-Konfigurationen führen alle anderen in Abb. 43 dargestellten Maschen zu mehr oder weniger ausgelenkten Zick-Zack-Anordnungen der Moleküle. Hierin ist möglicherweise der Grund für das sich unter dem Einfluß CO-bedingter Störung ändernde Ordnungsverhalten zu sehen. Wie in Kap. V.2b diskutiert, sind bei der $\sqrt{3}$ -Phase die Moleküle in manchen Richtungen enger gepackt als in den anderen, woraus die Entwicklung von Streß in einer Dimension zu erwarten ist. Da diese Struktur aber existiert, muß davon ausgegangen werden, daß die dabei auftretenden Kräfte trotzdem in irgendeiner Weise ausbalanciert sind. Durch den Einfluß von CO könnte dieses Gleichgewicht jedoch empfindlich gestört bzw. durch den ungeordneten Einbau der Fremdmoleküle in die Domäne der Streß noch weiter erhöht werden, so daß die Struktur schnell instabil wird. Die sich dann aufbauenden Zick-Zack-Ketten dagegen würden zu einer mehr zweidimensionalen Verteilung des Stresses führen und in diesem Fall die vielleicht stabilere Anordnung darstellen. Es muß jedoch klar gesagt werden, daß es sich bei diesem Interpretationsversuch um reine Spekulation handelt, die durch keine Modellrechnung gestützt wird. Allerdings wird

*) Für die innenzentrierte Masche werden einige der Reflexe kinematisch sogar vollständig ausgelöscht und sind nur durch Doppelbeugungsprozesse erklärbar.



Linien gleicher Intensität *) 0,01, 0,03, 0,08, 0,12, 0,25, 0,50

Abb. 42: Zwei ausgewählte Maschen einer $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

a) innenzentriert b) seitenzentriert

und die entsprechenden kinematischen Intensitäten
(domänengemittelt)

*) Die maximale Intensität wurde auf 1 normiert.

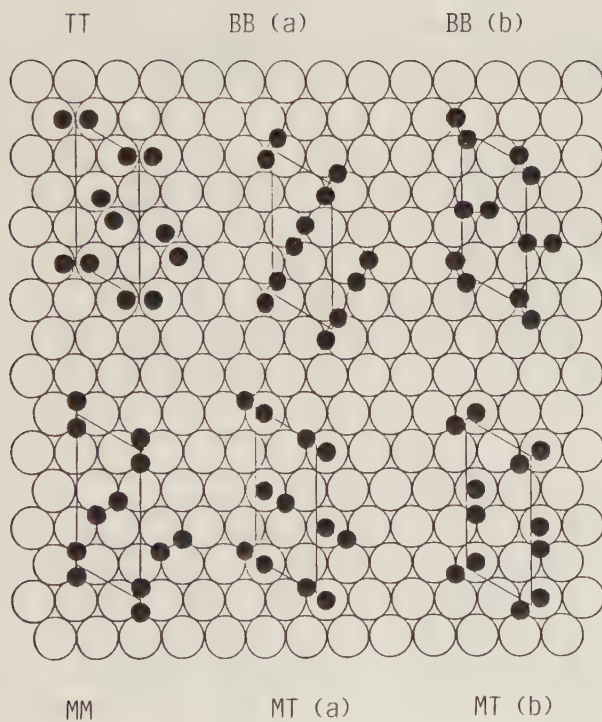
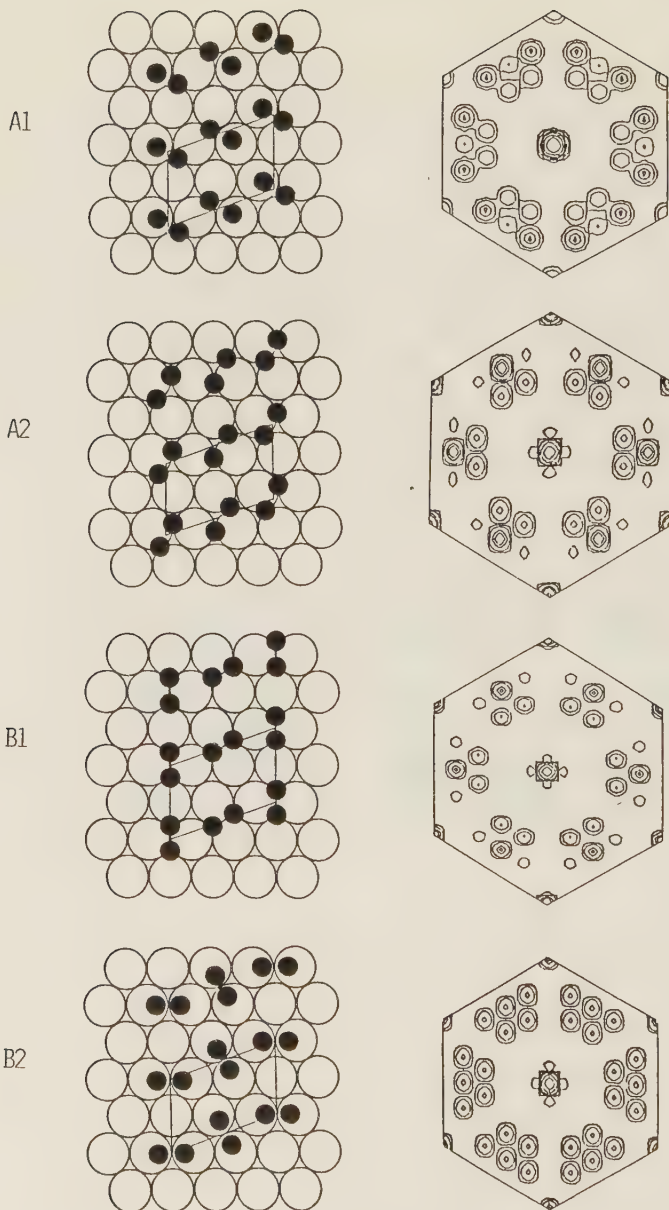


Abb. 43: Einige mögliche Maschen zur $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase



Linien gleicher Intensität 0,01, 0,03, 0,08, 0,12, 0,25, 0,50

Abb. 44: Die möglichen Maschen einer $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur und ihre kinemat. Intensitäten (Klassifizierung gemäß Tab. V.3)

heute in erweiteretem Umfang die Verminderung auftretenden Stresses als Erklärung für Umordnungsphänomene an der Oberfläche, speziell für das Auftreten von adsorbatinduzierten Rekonstruktionen, angesehen.

Bei der $\left(\frac{3}{1} \frac{1}{2}\right)$ -Phase führt die extrem hohe Packungsdichte ($\Theta = 0,40$) dazu, daß sich die Molekülsphären bei allen denkbaren Anordnungen berühren oder sogar überlappen. Da dies sicherlich mit einer repulsiven Wechselwirkung verbunden ist, kommen nur solche Modelle in Betracht, bei welchen die Moleküle möglichst symmetrisch und weit voneinander platziert sind. Für die T_1 - und T_2 -Plätze gibt es innerhalb der $\left(\frac{3}{1} \frac{1}{2}\right)$ -Masche nur unsymmetrische Positionen mit dem gegenseitigen Abstand eines Nickelgittervektors ($2,49 \text{ \AA}$). Da dies bei jeder Konfiguration zweier Moleküle zu gering erscheint, können bei dieser Phase die T_1 - und T_2 -Plätze von vorneherein ausgeschlossen werden. Für die anderen Adsorptionslagen ist jeweils genau ein akzeptables Modell zu finden (Abb. 44 *)), bei welchem stets der Schwerpunkt des zweiten Moleküls auf die $(3/2 \ 1/2)$ -Position zu liegen kommt. Somit kann wieder eine Quasitranslationsmasche $\left(\frac{3/2}{1} \frac{1/2}{2}\right)$ angegeben werden, deren 1. Beugungsordnungen gerade die intensitätsreichen Reflexe erzeugen. Da die Ausdehnung der Masche in diesem Fall noch kleiner ist als bei der $2\sqrt{3}$, wird ein größerer Einfluß der Orientierung der CC-Achse auf die kinematischen Intensitäten zu erwarten sein. In Abb. 44 sind zu den verschiedenen Modellen auch die zugehörigen (domänengemittelten) Rechnungen dargestellt. Dabei zeigen sich zwischen den Klassen A und B teilweise viel geringere Unterschiede als innerhalb. So liefern die Modelle A2 und B1 recht gute Ergebnisse, bei Modell B2 liegen die Intensitäten von sichtbaren und nicht sichtbaren Reflexen in der gleichen Größenordnung, für Modell A1 sogar im umgekehrten Verhältnis zum Experiment. Da diese Unterschiede so gravierend sind, favorisiert diese Analyse klar die MM- oder BB-Plätze und spricht gegen die TT- und MT-Konfigurationen.

Da bei Modell A2 im Gegensatz zu Modell B1 alle CC-Achsen gleich ausgerichtet sind, sollte diese Anordnung, zumindest unter Annahme eines Hart-schalenmodells für die Moleküle, vorteilhafter bei der Erzielung einer derart großen Packungsdichte sein, weshalb die BB-Konfiguration vielleicht noch etwas günstiger erscheint als die MM.

*) Bezeichnung der Modelle nach Klassifikation Tab. 3.

3. Die Besonderheiten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase

In diesem Abschnitt sollen die in Kap. IV.1a, b beschriebene asymmetrische und energieabhängige Form der drittelzahligen Reflexe sowie die Satelliten um die Hauptstrukturreflexe bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur erklärt werden. Darüber hinaus wird eingegangen auf die Verbreiterung der Verlustpeaks in den EELS-Spektren, welche ebenfalls eindeutig mit der Existenz der $\sqrt{3}$ -Phase korreliert wurde.

Die wahrscheinlichste Erklärung zum Auftreten asymmetrischer Reflexe, deren Form zudem von der Energie abhängt, liegt in der Annahme, daß der Reflex aus mehreren symmetrisch inäquivalenten Teilreflexen besteht, deren einzelne Positionen nur so wenig voneinander abweichen, daß sie bei der Beugung (zumindest mit dem verwendeten Standardaufbau) nicht mehr aufgelöst werden können. Da die Intensitäten dieser Teilreflexe dann in verschiedener Weise mit der Energie variieren werden, ist die aktuelle Form des Gesamtspeck dadurch gegeben, welche der Teilreflexe bei einer bestimmten Energie gerade intensitätsreich sind.

Kleine Abweichungen von ausgezeichneten Reflexpositionen lassen zunächst auf eine inkommensurable Überstruktur schließen. Das würde im einzelnen bedeuten, daß sich die reale Ortsraummasche von einer idealen $\sqrt{3}$ -Anordnung durch leichte Expansion oder Kompression, evtl. mit einer Kleinwinkeldrehung verbunden, unterscheiden sollte. Einer solchen Interpretation steht jedoch die aus den EELS-Spektren abgeleitete Forderung nach gleichen Adsorptionsplätzen für alle Moleküle entgegen, die durch eine inkommensurable Überstruktur, wie der Name schon sagt, nicht erfüllt werden kann. Als Ausweg bietet sich die Tatsache an, daß bei der Beugung im allgemeinen nur der mittlere Translationsvektor zwischen den Streuern beobachtet wird, wie das z.B. von verschiedenen Phasenübergängen her bekannt ist. Dies würde zu dem Bild führen, daß sich stets einige der Moleküle lateral in $\sqrt{3}$ -Ordnung befinden, danach aber jeweils ein Versatz auftritt. Aus den Abständen der Satelliten von den Hauptstrukturreflexen kann abgeschätzt werden, daß dieser Versatz etwa nach $30 \text{ \AA}$ einen Grundgitterabstand betragen muß. Das hieße aber auch, daß die minimale Länge eines gedachten Translationsvektors etwa $30 \text{ \AA}$ wäre. Da dies bereits in der Größenordnung des erzielten Kohärenzbereichs liegt ($50 - 70 \text{ \AA}$), kann eine strenge Periodizität dieser Anordnung eigentlich kaum noch eine Rolle spielen. Es ist deshalb sinnvoll, von der makroskopischen Betrachtung einer einzigen periodischen Anordnung

mit sehr großer Translationsmasche, welche kleinere in $\sqrt{3}$ -geordnete Bereiche enthält, überzugehen in das mikroskopische Bild der Beugung an gegeneinander verschobenen, kleinen $\sqrt{3}$ -Domänen. Wenn dieser Verschiebungsvektor kein Translationsvektor der Überstruktur ist, streuen die Einzeldomänen außer Phase. Die tatsächliche Intensität an jedem Punkt im k-Raum kann dann unter der Annahme gleicher Domänen allgemein beschrieben werden durch das Produkt aus dem Streubeitrag einer einzelnen Domäne und einer zusätzlichen vom Abstandsvektor der Domänen bestimmten Modulationsfunktion. Für definierte k-Werte können die Domänen genau gegenphasig streuen, d.h. die Modulationsfunktion besitzt eine Nullstelle. Trifft eine solche Auslöschung auf den Ort eines Reflexes, so erscheint dieser gesplittet. (Antiphasensplitting) *). Im Fall der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Phase läuft die Interpretation darauf hinaus, daß die beobachteten Satelliten paarweise einen symmetrisch gesplitteten Reflex, der eigentlich am Ort des Hauptstrukturreflexes läge, darstellen. Dieser gesplittete Reflex ist dann natürlich noch im Experiment von dem scharfen Reflex des Grundgitters überlagert. Wenn also zwei sich gegenüberliegende Satelliten eigentlich zu einem Reflex gehören sollen, muß dessen ursprüngliche Form nicht rund, sondern langgestreckt gewesen sein. Das heißt, daß auch die einzelnen Domänen nur in einer Richtung eine geringe Ausdehnung besitzen dürfen. Angesichts der Diskussionen in Kap. V.2 a, b zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur ist dies auch leicht vorstellbar. Wie dort erläutert wird, existieren bei dieser Phase stets zwei verschiedene gegenseitige Anordnungen der Moleküle im $\sqrt{3}$ -Abstand. Der entlang der engeren Packung postulierte Streß könnte dazu führen, daß sich in diesen Richtungen keine langen Ketten ausbilden können und die Ordnung stattdessen nach bereits drei oder vier Molekülen wieder abreißt. Da senkrecht dazu kein Streß auftreten sollte, stünde dort einer ungestörten langreichweitigen Ordnung auch nichts entgegen.

Wenn also davon ausgegangen werden kann, daß die Reflexe eine langgestreckte Form besitzen, überlappen die drei für eine Domäne existierenden nicht-äquivalenten, drittelzahligen Reflexe bei Mittelung über alle Domänenorientierungen auch nicht mehr vollständig. Da sie darüber hinaus auch noch symmetrisch oder asymmetrisch gesplittet sind (je nach Anordnung der Domänen), ist so auch die asymmetrische Form und deren Energieabhängigkeit für diese Reflexe im Bild des Antiphasensplittings erklärbar.

*) Zusammenhängende Darstellungen zur Theorie des Antiphasensplittings sind z.B. bei /Hil 75, Hen 77/ zu finden.

Im weiteren wird das beobachtete Antiphasensplitting dazu benutzt, Rückschlüsse auf den möglichen Adsorptionsplatz zu ziehen. Wenn es sich bei den Satelliten um einen symmetrisch gesplitteten Reflex am Ort eines reziproken Grundgittervektors $\underline{a}_1^*$ handelt, muß für diesen die Auslöschungsbedingung

$$\underline{a}_1^* \cdot \underline{d} = (2n + 1)\pi \quad (I)$$

gelten. Dabei ist $\underline{d}$ der Verbindungsvektor zwischen den Schwerpunkten der beiden Domänen*), der sich wie folgt darstellen läßt:

$$\begin{aligned} \underline{t} &= n\underline{a}_1 + m\underline{a}_2 ; n, m \in \mathbb{Z} \\ \underline{d} &= \underline{t} + \underline{c} \quad (II) \quad \text{mit} \quad \underline{c} = \alpha\underline{a}_1 + \beta\underline{a}_2 ; \alpha, \beta < 1 \\ \underline{a}_1, \underline{a}_2 &: \text{Einheitsvektoren d. Nickel-Grundgitters} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Laue-Gleichungen

$$\underline{a}_1^* \cdot \underline{a}_1 = 2\pi, \quad \underline{a}_1^* \cdot \underline{a}_2 = 0$$

und (II) läßt sich (I) umschreiben in

$$\underline{a}_1^* \cdot \underline{c} = \pi$$

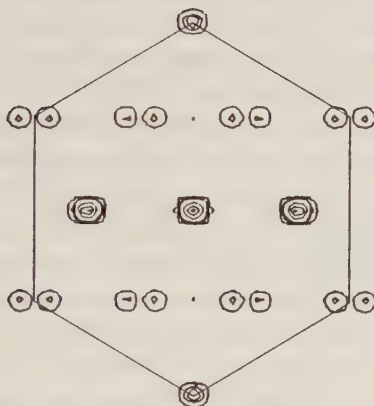
woraus direkt folgt:

$$\underline{c} = \underline{a}_1 / 2 \quad (+ \gamma \cdot \underline{a}_2) \quad \gamma \in \mathbb{R}$$

Der Verschiebevektor $\underline{c}$ muß also einen halben Nickel-Grundgittervektor betragen. Nach Tab. 3 ist ein solcher nur bei den Klassen A und B vorhanden.

Bei der bisherigen Betrachtung wurden die Einzelstreuer stets als eine räumlich fixierte Einheit angesehen. Tatsächlich aber sollten die Moleküle als Paare von Punktstreuern aufgefaßt werden, deren Orientierung vom Gitterplatz abhängen kann. In Fällen, bei denen die Verschiebung um einen halbzahligen Gittervektor gleichzeitig mit einer Drehung der Orientierung verbunden ist, also bei Klasse B, gilt für die einzelnen Punktstreuer die Aus-

*) Zur Vereinfachung werden auch hier nur zwei gleichartige gegeneinander verschobene Domänen betrachtet.



Linien gleicher Intensität: 0,01, 0,03, 0,08, 0,12, 0,25, 0,50

Abb. 45: Simulation des Antiphasensplittings für zwei verschobene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen (MT-Konfiguration)

löschungsbedingung nicht mehr *). Das beobachtete Antiphasensplitting ist also nur erklärbar mit den MT- oder BB-Plätzen, da nur für diese eine Verschiebung um einen halben Gittervektor ohne gleichzeitige Drehung des Moleküls möglich ist. Abb. 45 zeigt als Beispiel die Simulation des Beugungsbildes von zwei gegeneinander verschobenen $\sqrt{3}$ -Domänen mit MT-Konfiguration für eine Orientierung. Bei der Mittelung über alle Domänenorientierungen würde automatisch den zwei Paaren gesplitteter Reflexe auch die kinematisch große Intensität des einen ungesplitteten überlagert, wodurch die Satelliten nicht mehr als getrennte Reflexe aufgelöst werden. In der Realität kann aber bei gewissen Energien die Intensität des ungesplitteten

*) Eine dann evtl. noch mögliche "Einsattelung" der Modulationsfunktion am Ort eines Hauptstruktureflexes sollte nicht ausreichen können, um einen Einzelreflex deutlich zu splitten, sondern vielmehr lediglich zu einer Abflachung des Maximums führen.

Reflexes schwach genug werden, um die Satelliten nicht mehr zu verdecken. Hierin ist vielleicht ein Grund dafür zu sehen, warum letztere nur in einem sehr kleinen Energiebereich überhaupt zu beobachten waren.

Der Unterschied zwischen den beiden möglichen Plätzen liegt in der relativen Orientierung der CC-Achse gegenüber den Hauptrichtungen der Oberfläche, woraus sich ebenfalls ein Einfluß auf die kinematischen Intensitäten ergibt. Bei der BB-Konfiguration sind die beiden Punktstreuer (also die CC-Achse) parallel zum Gittervektor angeordnet. Wären beide Streuer genau einen halben Gitterabstand ($1,24 \text{ \AA}$) voneinander entfernt, so würde sich bereits innerhalb einer einzigen Domäne eine Auslöschung für den zu splittenden Reflex ergeben und die Satelliten somit gar nicht zu beobachten sein.

Da der tatsächliche CC-Abstand aber etwas größer ist ($1,40 - 1,45 \text{ \AA}$), sollte dies kinematisch nur zu einer starken Verminderung der Reflexintensität führen. Ob unter diesen Bedingungen die Satelliten noch genügend Intensität besitzen können, um im Experiment nachgewiesen zu werden, ist aus diesen vereinfachenden Überlegungen nicht abzuschätzen. Bei der MT-Konfiguration liefert die Einzeldomäne dagegen eine viel größere Intensität am Ort des gesplitteten Reflexes. Da hier aber davon ausgegangen werden sollte, daß die CC-Achse wohl nicht ganz parallel zur Oberfläche liegt, wird dadurch ebenfalls die Antiphasenbeziehung aufgeweicht. Wenn die Punktstreuer nicht den gleichen Abstand zur Oberfläche einnehmen, folgt eine Energieabhängigkeit der Auslöschung *), d.h. der Reflex dürfte nicht bei jeder Energiesymmetrisch gesplittet sein. Da die Satelliten aber nur in einem sehr kleinen Energieintervall überhaupt beobachtet werden konnten, ist nicht zu entscheiden, ob dieser Effekt tatsächlich auftritt oder nicht.

Es bleibt somit als Resümee, daß das gefundene Antiphasensplitting bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase nur durch die BB- oder MT-Plätze erklärt werden kann; aus Intensitätsgründen ist dabei vielleicht die MT-Konfiguration etwas zu favorisieren.

Die in den EELS-Spektren beobachtete Linienverbreiterung einiger Schwingungen kann ebenfalls durch die vorstehend aus dem LEED-Bild abgeleitete Existenz kleiner Domänen erklärt werden. Wie Abb. 14 zeigt, verschiebt sich die energetische Lage der Verlustpeaks mit der Bedeckung (bei der CH-Streckschwingung um mindestens 7 meV) aufgrund der zunehmenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Wenn nun die Domänen in

*) Es würde sich - einfach ausgedrückt - eine Art Vermischung von Antiphasen- und Stufensplitting ergeben.

einer Richtung nur aus 3 - 4 Molekülen bestehen, liegt etwa die Hälfte der Spezies an einer Domänengrenze und befindet sich damit zumindest einseitig nicht in einer $\sqrt{3}$ -Umgebung. Sie sollten deshalb auch eine andere Wechselwirkung verspüren als in der Domänenmitte und daraus folgernd, auch eine leicht unterschiedliche Energie der Schwingungen aufweisen. Wegen der beschränkten Auflösung führt die Überlagerung der einzelnen Teilbeiträge von Molekülen aus der Mitte und dem Rand der Domänen zu einem einzigen scheinbar verbreiterten Verlust.

Die bisherige Erklärung beruht auf dem lokalen Bild isolierter Schwingungszustände. Bei geordneten Überstrukturen ist jedoch - selbst bei einer nur kleinen Wechselwirkung zwischen den Molekülen - eine Beschreibung der Verluste als Phononen der Fundamentalschwingungen des Adsorbatsystems adäquater [18a 82]. Wäre die Ordnung unendlich ausgedehnt, würden die verschiedenen Phononen in Energie und Impuls scharf definiert sein. Eine Störung, wie sie durch die kleinen Domänen in nicht-vernachlässigbarer Weise gegeben ist, erzwingt eine teilweise Lokalisierung, verbunden mit einer begrenzten Lebensdauer, und daraus resultierend eine Impuls- bzw. (da bei festem k gemessen wurde) eine Energieaufweichung.

Die Verbreiterung der Verluste kann somit in beiden Beschreibungsweisen auf die geringe Größe der $\sqrt{3}$ -Domänen zurückgeführt werden. Das schließt jedoch nicht aus, daß noch weitere Effekte zu den beobachteten Verbreiterungen beitragen können.

4. Schlußfolgerungen zum Adsorptionsplatz

Abschließend sollen anhand von Tab. 5 die verschiedenen in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse im Hinblick auf die Auswahl des wahrscheinlichsten Adsorptionsplatzes zusammenfassend betrachtet werden. Fast alle Beobachtungen sprechen dabei eindeutig gegen die TT-, T_1 - und T_2 -Konfigurationen weshalb diese mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Der MM-Platz erweist sich v.a. mit dem in Kap. V.3 diskutierten Antiphasensplitting unverträglich. Da aber die bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase im LEED-Bild beobachteten Feinstrukturen kaum auf andere Weise erklärbar erscheinen, kann auch der MM-Platz nicht in die engere Wahl gezogen werden. Die MT-Konfiguration unterscheidet sich von der am günstigsten eingestuften BB-Lage durch

Plätze Kriterien	MT	BB	MM	TT	T ₁	T ₂
Symmetrie des Einzelkomplexes	+	+	+	-	-	-
therm. Zerfall der C ₂ H ₄	0	++	0	-	-	-
primitive Maschen	0	0	0	0	(-)	0
2√3-Phase	+	+	(+)	+	-	-
$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Phase	-	++	+	-	--	--
Antiphasensplitting	++	+	-	-	--	--

Tab. 5: Übersicht zur Verträglichkeit der einzelnen Ergebnisse mit den möglichen Adsorptionsplätzen

den beim thermischen Zerfall des Äthylens zu fordernden, komplizierteren Reaktionsablauf und das schlechte Ergebnis der kinematischen Rechnung zur $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur. Da aber einerseits die Aussagekraft der kinematischen Rechnungen trotz der in Kap. V.2c angeführten Argumente angezweifelt werden kann (speziell wenn davon ausgegangen wird, daß die CC-Achse doch stärker gegen die Oberfläche geneigt wäre), andererseits nicht unbedingt gelten muß, daß ein komplizierterer Reaktionsverlauf beim Zerfall auch automatisch als energetisch ungünstiger anzusehen ist, darf der MT-Platz nicht völlig ausgeschlossen werden. Trotzdem besticht, daß sich die BB-Konfiguration als einzige mit jedem der angeführten Auswahlkriterien als verträglich erweist, weshalb dieser Adsorptionsplatz hier auch stark favorisiert wird.

Beim Acetylen sollten dabei die Wasserstoffatome aus Gründen der Symmetrie (vgl. Kap. V.1) in trans-Konfiguration angeordnet sein. Abb. 46 zeigt in einer Übersicht die gemäß den Ergebnissen dieser Arbeit wahrscheinlichsten Modelle zu allen beobachteten geordneten Phasen.

In der Literatur wurde die BB-Lage bisher nur für das Äthylen als Adsorptionsplatz favorisiert /Ber 79/ bzw. als gleichwertige Alternative zu MM gesehen /Dem 78/1, Leh 79/. Für das Acetylen dagegen hat sich v.a. in jüngster Zeit der MM-Platz so sehr gefestigt, daß in einer neuen theoretischen Arbeit /Kob 84/ sogar nur noch diese eine Konfiguration untersucht wurde. Die wesentlichste Stütze des Modells stellt dabei eine volldynamische LEED-Strukturanalyse von /Cas 82/ dar. Wie bereits in Kap. IV.3 angesprochen, ist dort jedoch die den Rechnungen zugrundeliegende experimentelle Datenbasis sehr gering und zudem drastisch abweichend von den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen am selben System. Da weiterhin auch die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und gerechneten Intensitätsspektren nicht überzeugend ausfällt, muß auch die Schlußfolgerung auf den Adsorptionsplatz als äußerst zweifelhaft betrachtet werden. Derzeit werden im Institut Anstrengungen unternommen, mit Hilfe des quasidynamischen Näherungsverfahrens eine LEED-Strukturanalyse mit den eigenen Daten durchzuführen. Diese Kalkulationen werden zur weiteren Klärung des Adsorptionsplatzes beitragen. Selbst wenn sich aus den Rechnungen die wahre Konfiguration der Moleküle nicht zweifelsfrei ermitteln ließe, kann zumindest den Kriterien aus Tab. 5 ein neuer und gewichtiger Punkt angefügt werden. Ob sich dadurch eventuell sogar die Gewichtung trotz aller angeführten Argumente wieder in Richtung auf einen anderen Platz verschieben wird, bleibt abzuwarten.

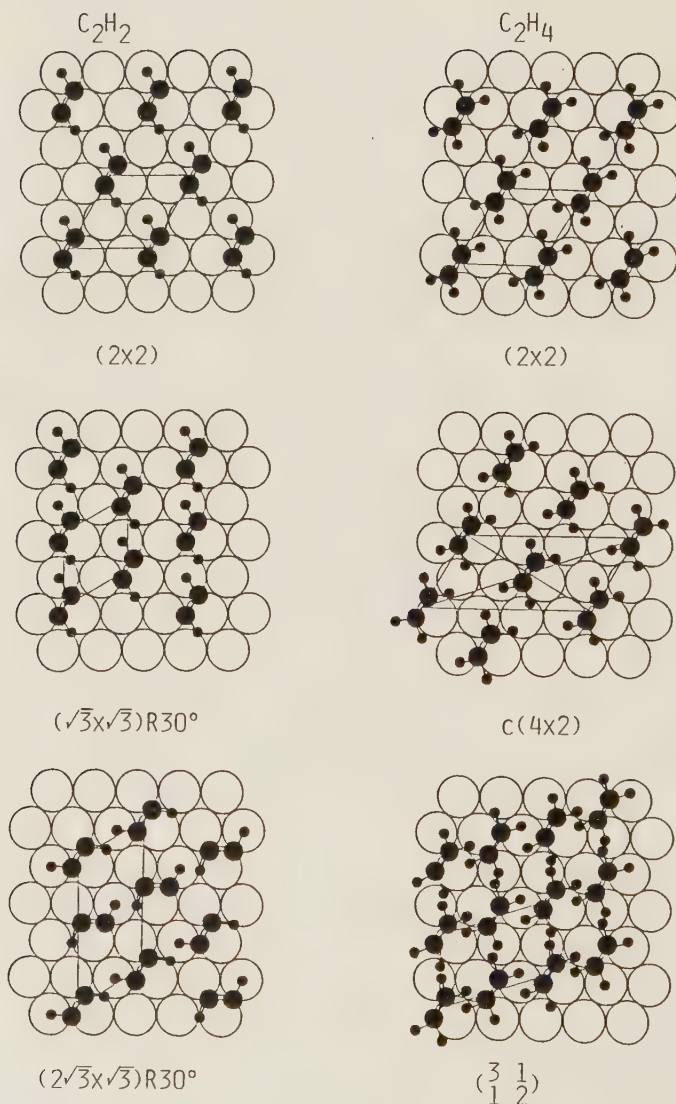


Abb. 46: Modelle zu allen geordneten Phasen für die BB-Konfiguration

(Die eingezeichneten Positionen der Wasserstoffatome sollen nur als Anhaltspunkt dienen, ihre tatsächliche Lage ist in Wahrheit noch recht unbestimmt. Speziell bei der $(\frac{3}{1} \frac{1}{2})$ -Phase ist wegen der Proton-Proton-Wechselwirkung kaum eine so große gegenseitige Annäherung denkbar, wie es das einfache Modell hier zeigt.)

VI. AUSBLICK

Wie die vorhergehenden Kapitel gezeigt haben, wurde mit der aufgebauten Meßapparatur ein Instrument geschaffen, welches sich hervorragend zur Untersuchung organischer Adsorbate eignet. Da es sich dabei um eine Neukonzeption handelt, ist verständlich, daß noch nicht alle Details ganz ausgereift sind, so daß an gewissen Punkten (Abschirmung der Turbopumpe, Probenkühlung, Temperaturmessung und -regelung, Spektrometeruntergrund etc.) noch Verbesserungen denkbar bzw. notwendig sind. Auch eine Erweiterung auf zusätzliche Meßmethoden, z.B. den verstärkten Einsatz von Auger- bzw. Photoelektronen-Spektroskopie (dann allerdings mit separatem Spektrometer) ist vorstellbar und wurde bei der Konzipierung des Rezipienten bereits berücksichtigt. Es eröffnen sich aber schon mit der vorhandenen Ausstattung weitreichende wissenschaftliche Perspektiven.

Da das Problem der Elektronenstrahlempfindlichkeit weitgehend als überwunden betrachtet werden kann, ist es nunmehr prinzipiell möglich, von allen sich lateral ordnenden Adsorbaten Daten zu gewinnen für eine LEED-Strukturanalyse. Die Entwicklung von vereinfachten Rechenverfahren wie beispielsweise die Methode der quasidynamischen Näherung /Hnz 83/ läßt für die Zukunft erwarten, daß auf diese Weise auch die Struktur komplexerer Systeme mit LEED aufgeklärt werden kann. Neueste Ansätze der LEED-Theorie zeigen, daß selbst bei Fehlen einer lateralen Ordnung durch Analyse des diffusen Untergrunds im Beugungsbild die Struktur des Adsorbats bestimmbar ist ("diffuse LEED") /Pen 84, Hnz 85/. Modellrechnungen demonstrieren, daß dieses Verfahren auch auf größere Moleküle (wie z.B. Benzol) angewandt werden kann /Sal 85/. Die Möglichkeit von LEED sind somit nicht mehr streng vom Auftreten einer Ordnung abhängig. Da andererseits v.a. Arbeiten der Gruppe um Somorjai /Übersicht in Som 79/ zeigen, daß selbst bei der Adsorption sehr komplizierter, organischer Moleküle sich durchaus wohlgeordnete Strukturen ausbilden können, erschließt sich hier für die Elektronenbeugung ein weites Feld von Anwendungen.

Die Elektronen-Energieverlustspektroskopie ist ebenfalls einsetzbar für die Analyse komplexer Adsorbate, wie das bereits die verschiedensten Untersuchungen /Übersicht z.B. in Thi 82/ gezeigt haben. Eigene Voruntersuchungen an einigen in Betracht kommenden Systemen demonstrieren, daß auch das vorliegende Spektrometer für diese Anwendung tauglich ist. Als Beispiel

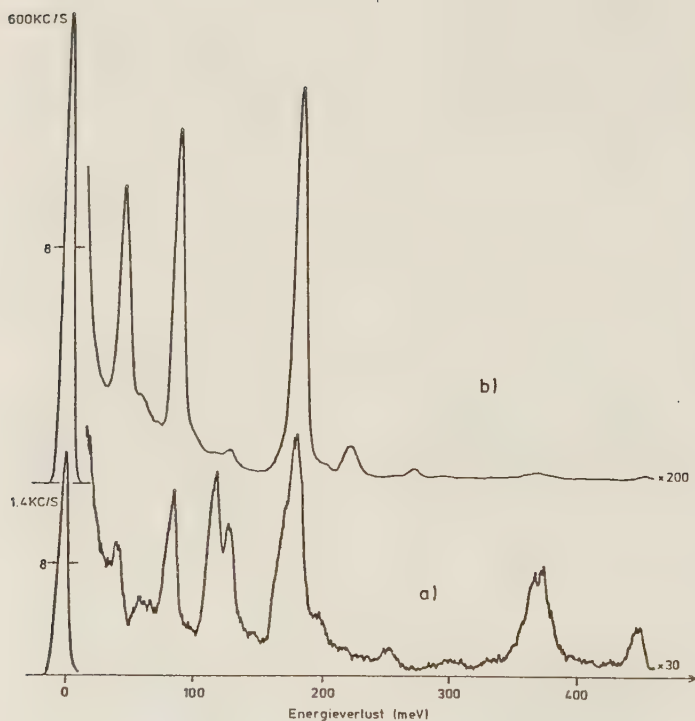


Abb. 47: EELS-Spektren von Essigsäure (CH_3COOH) auf Ni(111)

a) off-specular (20°); b) specular

zeigt Abb. 47 EELS-Spektren (specular und off-specular) von Essigsäure auf Ni(111) bei ca. 200 K. Korrespondierend dazu wurde eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet. Die stark polaren CO- bzw. OH-Bindungen sind mit beträchtlichen Dipolmomenten verknüpft und führen damit zu intensitätsreichen Verlusten im spiegelreflektierten Strahl (ca. 3000 C/s). An solch großen Peaks sollte auch die Verfolgung von Phasenübergängen, speziell wenn sie mit dem Auftreten neuer Spezies verbunden sind, mit Hilfe von EELS gut möglich sein. Verschiedene Perspektiven, die sich aus zeitaufgelösten EELS-Untersuchungen ("time resolved" EELS = TREELS) ergeben können, sind in /Ho 85/ angeführt und haben bereits zur Entwicklung eines neuen Spektrometertyps /Dub 85/ geführt, der es erlaubt, ein gesamtes Spektrum in weniger als einer Sekunde aufzunehmen. Da temperatur- oder angebotsinduzierte Übergänge aber durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen auch langsamer ablaufen können, erscheinen solche Messungen mit konventionellen Geräten wie dem vorhandenen ebenfalls durchführbar zu sein. So könnten hier erstmalig Phasenübergänge quasisimultan mit EELS und LEED verfolgt werden und damit auch der Zusammenhang von Konfiguration und Ordnung der Spezies näher untersucht werden. Aus temperaturabhängigen Messungen der charakteristischen Zeiten, mit denen Konfigurationsänderungen ablaufen, ließen sich (wie z.B. bei der Rekonstruktion /Hnz 85/1/) Aktivierungsenergien für diese Prozesse bestimmen.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Untersuchung organischer Adsorbatsysteme hat gezeigt, daß bei Einsatz eines hochempfindlichen und schnellen LEED-Meßverfahrens neben einer genauen Betrachtung der geordneten Phasen auch die Aufnahme guter Intensitätsspektren über einen großen Energiebereich hinweg sowie eine detaillierte Verfolgung von Phasenübergängen möglich ist. Mit Hilfe von EELS konnte darüber hinaus jede durch LEED definierte Phase sofort bezüglich der Konfiguration der zugrunde liegenden Spezies untersucht und damit näher charakterisiert werden. Die Qualität der erzielten EELS-Spektren lag dabei im heute üblichen Standard.

Beide Adsorbate zeigten ein deutlich komplizierteres Ordnungsverhalten als bisher vermutet. So konnten neben den üblicherweise beobachteten (2x2)-Phasen noch weitere geordnete Strukturen v.a. für höhere Bedeckungen gefunden werden. Dabei führten bereits kleine Mengen koadsorbierten Kohlenmonoxids zu einer Veränderung der sich ausbildenden Ordnung. EELS-Spektren beweisen, daß allen Phasen eines Adsorbats jeweils derselbe Oberflächenkomplex zugrundeliegt. Bei C_2H_2 wurde im Gegensatz zu C_2H_4 unterhalb von 200 K ungeordnete Adsorption festgestellt, darüber bildete sich v.a. bei der Endbedeckung die Ordnung nur innerhalb kleiner Bereiche aus. Daraus läßt sich eine stärkere Bindung des Acetylens zur Unterlage ableiten, woraus eine geringere Oberflächenbeweglichkeit resultiert.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen verlaufen teils reversibel, teils irreversibel und können durch Variation von Angebot und Temperatur, beim C_2H_4 auch durch den Elektronenstrahl, induziert werden. Profil- und Intensitätsmessungen zeigten, daß sich bei angebotsinduzierten Übergängen stets ganze Domänen umordnen, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Domänengröße abhängt. Ein genauer Mechanismus zum Ablauf der Übergänge konnte aus den bisher gewonnenen Daten noch nicht abgeleitet werden.

Äthylen zerfällt bei Temperaturen über 200 K zu Acetylen und Wasserstoff, Acetylen dissoziiert abhängig von der Bedeckung zwischen 320 und 400 K. Werden die Gase bei Temperaturen über 400 K angeboten, bildet sich stets zuerst ein Oberflächencarbid, auf dem sich dann die Reaktionswege für beide Moleküle unterscheiden. Während für C_2H_4 keine weitere Adsorption festgestellt werden konnte, wächst bei C_2H_2 eine dicke Polymerschicht auf. Der Zerfall dieser Schicht bei ca. 700 K führt zu Graphitbildung.

Die Intensitätsmessungen an den geordneten Phasen konnten bisher noch nicht einer LEED-Strukturanalyse zugeführt werden, sie wurden aber im Sinne eines "fingerprint"-Verfahrens verwandt, um Gemeinsamkeiten oder Unterschiede zwischen verschiedenen Strukturen aufzuzeigen. Als wichtigstes Ergebnis daraus kann angenommen werden, daß C_2H_2 und C_2H_4 auf der Oberfläche den gleichen Adsorptionsplatz besitzen.

Aus der durch EELS bestimmten Symmetrie der Komplexe, dem Reaktionsweg beim thermischen Zerfall, den Modellen zu den geordneten Phasen und Feinstrukturen im LEED-Bild wie Antiphasensplitting konnte eine Auswahl unter den in Frage kommenden Adsorptionsplätzen getroffen werden. Als wahrscheinlichster Platz für die Moleküle ergibt sich eine Anordnung, bei der die Kohlenstoffatome jeweils über benachbarten Brücken des Grundgitters positioniert sind. Nicht auszuschließen ist aber auch eine Mulde-Top-Konfiguration. Der bisher in der Literatur für das C_2H_2 favorisierte Adsorptionsplatz über zwei benachbarten Mulden ist dagegen kaum mit den hier gewonnenen Ergebnissen vereinbar.

Es sei abschließend noch einmal betont, daß die besondere Aussagekraft der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse nur durch das Zusammenwirken der beiden Methoden LEED und EELS erzielt wird. Diese Kombination erweist sich somit als hervorragendes Instrument zur Untersuchung molekularer Adsorbate und eröffnet für die Zukunft ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten auch im Hinblick auf kompliziertere Systeme.

VIII. LITERATUR

- /Ans 70/: D'Ans-Lax; Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 3, Springer-Verlag (1970)
- /Bar 82/: A.M. Baró, S. Lehwald, H. Ibach; in: Proc. 2nd Int. Conf. on Vibrations at Surfaces, Namur, Belgien 1980, Plenum Press (1982) 215
- /Ber 69/: J.C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik; in: Structures et Propriétés des Surfaces des Solides, CNRS, Paris (1969) 135
- /Ber 77/: J.C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik, J. Rousseau; Surf. Sci. 67 (1977) 478
- /Ber 77/1/: J.C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik, J. Rousseau; Surf. Sci. 68 (1977) 539
- /Ber 78/: J.C. Bertolini, J. Massardier, G. Dalmai-Imelik; Faraday Trans. I Vol. 74/7 (1978) 1720
- /Ber 79/ J.C. Bertolini, J. Rousseau; Surf. Sci. 83 (1979) 531
- /Bic 85/: N. Bickel, K. Heinz; Surf. Sci., im Druck
- /Car 69/: J.J. McCarroll, T. Edmonds, R.C. Pitkethly; Nature 223 (1969) 1260
- /Cas 82/: G. Casalone, M.G. Cattania, F. Merati, M. Simonetta; Surf. Sci. 120 (1982) 171
- /Cat 79/: M.G. Cattania, M. Simonetta, M. Tescari; Surf. Sci. 82 (1979) L615
- /Chr 74/: K. Christmann, O. Schober, G. Ertl; J. Chem. Phys. 60 (1974) 4719
- /Dav 82/: H.L. Davis, J.R. Noonan; Surf. Sci. 115 (1982) L75
- /Dem 77/: J.E. Demuth; Surf. Sci. 69 (1977) 365
- /Dem 78/: J.E. Demuth, H. Ibach; Surf. Sci. 78 (1978) L238
- /Dem 78/1/: J.E. Demuth; Surf. Sci. 76 (1978) L603
- /Dem 78/2/: J.E. Demuth, H. Ibach, S. Lehwald; Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1044
- /Dem 79/: J.E. Demuth, H. Ibach; Surf. Sci. 85 (1979) 365
- /Dub 80/: L.H. Dubois, D.G. Castner, G.A. Somorjai; J. Chem. Phys. 72(9) (1980) 5234
- /Dub 85/: L.H. Dubois, T.H. Ellis, S.D. Kevan; J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 3/3 (1985) 1643

- /Edm 69/: T. Edmonds, R.C. Pitkethly; Surf. Sci. 15 (1969) 137
- /Erl 79/: W. Erley, H. Wagner, H. Ibach; Surf. Sci. 80 (1979) 612
- /Ert 74/ G. Ertl, J. Küppers; Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie (1974)
- /Fai 85/: S.C. Fain Jr., H. You; in: Springer Series in Surface Sciences, Vol. 2: The Structure of Surfaces; Springer Verlag (1985) 413
- /Gme 66/: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 57: Nickel, Teil B, Lieferung 3, Verlag Chemie (1966) 775
- /Gra 72/: D.E. Gray; American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., McGraw-Hill Book Comp. (1972)
- /Han 84/: G. Hanke, Dissertation, Erlangen (1984)
- /Has 83/: W. Hasse, H.L. Günther, M. Henzler; Surf. Sci. 126 (1983) 479
- /Hem 79/: J.C. Hemminger, E.L. Muetterties, G.A. Somorjai; J. Americ. Chem. Soc., Vol 101/1 (1979) 62
- /Hen 77/: M. Henzler; in: Topics in Current Physics, Vol. 4: Electron Spectroscopy for Surface Analysis, ed. H. Ibach, Springer Verlag (1977)
- /Her 85/: T. Hertlein; Diplomarbeit, Erlangen (1985)
- /Hig 85/: V. Higgs, P. Hollins, M.E. Pemble, J. Pritchard; in: Proc. 4th Int. Conf. on Vibrations at Surfaces, Windermere, England (1985), in Vorbereitung
- /Hil 75/: H. Hilferink; Diplomarbeit, Erlangen (1975)
- /Hei 84/: P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller; in: Proc. Conf. on Determination of Surface Structure by LEED, Yorktown Heights, New York 1980, Plenum Press (1984)
- /Hnz 82/: K. Heinz, K. Müller; in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 91: Structural Studies of Surfaces, Springer-Verlag (1982)
- /Hnz 83/: K. Heinz, G. Besold; Surf. Sci. 125 (1983) 515
- /Hnz 85/: K. Heinz, D.K. Saldin, J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2312
- /Hnz 85/1/: K. Heinz, G. Schmidt, L. Hammer, K. Müller; Phys. Rev. B, Vol. 32/10 (1985) 6214
- /Ho 85/: W. Ho; J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 3/3 (1985) 1432
- /Hof 81/: F.M. Hoffmann, T.E. Felter, P.A. Thiel, W.H. Weinberg; J. Vac. Sci. Technol. 18(2) (1981) 651
- /Hou 83/: J.E. Houston, D.E. Peebles, D.W. Goodman; J.Vac. Sci. Technol. A1(2) (1983) 995

- /Hov 77/: M.A. Van Hove, G. Ertl, W.H. Weinberg, K. Christmann, H.J. Behm; in: Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces, Wien (1977) 2415
- /Iba 81/: H. Ibach, S. Lehwald; J. Vac. Sci. Technol. Vol 18/2 (1981) 625
- /Iba 82/: H. Ibach, D.L. Mills; Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press (1982)
- /Kli 79/: P. Klimesch, M. Henzler; Surf. Sci. 90 (1979) 57
- /Kob 84/: H. Kobayashi, H. Teramae, Y. Yamabe, M. Yamaguchi; Surf. Sci. 141 (1984) 580
- /Lan 82/: E. Lang, Dissertation, Erlangen (1982)
- /Leh 77/: S. Lehwald, Dissertation, Aachen (1977)
- /Leh 79/: S. Lehwald, H. Ibach; Surf. Sci. 89 (1979) 425
- /Mat 85/: C.M. Mate, B.E. Bent, G.A. Somorjai; in: Proc. 4th Int. Conf. on Vibrations at Surfaces, Windermere, England (1985), in Vorbereitung
- /Mue 82/: K. Müller, E. Lang, H. Endriss, K. Heinz; Appl. of Surf. Sci. 11/12 (1982) 625
- /Mue 84/: K. Müller, E. Lang, L. Hammer, W. Grimm, P. Heilmann, K. Heinz; in: Proc. Conf. on Determination of Surface Structure by LEED, Yorktown Heights, New York 1980, Plenum Press (1984)
- /New 80/: D.E. Newns; in: Springer Series in Chemical Physics, Vol. 15: Vibrational Spectroscopy of Adsorbates, Springer Verlag (1980)
- /Pan 81/: C.G. Pantano, T.E. Madey; Appl. of Surf. Sci. 7 (1981) 115
- /Pau 68/: L. Pauling; Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 3. Aufl. (1968)
- /Pen 84/: J.B. Pendry, D.K. Saldin; Surf. Sci. 145 (1984) 33
- /Sal 85/: D.K. Saldin, D.D. Vvedensky, J.B. Pendry; in: Springer Series in Surface Sciences, Vol. 2: The Structure of Surfaces, Springer Verlag (1985) 131
- /Sch 83/: G. Schmidt; Diplomarbeit, Erlangen (1983)
- /She 85/: N. Sheppard; in: Proc. 4th Int. Conf. on Vibrations at Surfaces, Windermere, England (1985) in Vorbereitung
- /Shi 77/: T. Shimanouchi; J. Phys. Chem. Rev. Data, Vol 6/3 (1977) 993
- /Som 79/: G.A. Somorjai, M.A. Van Hove; Structure and Bonding, Vol. 38: Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces, Springer Verlag (1979)
- /Thi 82/: P. Thiry; in: Proc. 2nd Int. Conf. on Vibrations at Surfaces, Namur, Belgien 1980, Plenum Press (1982) 231
- /Wei 81/: R. Weißmann, K. Müller; Surf. Sci. Reports 1 (1981) 251

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Festkörperphysik der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Für die Themenstellung und die Förderung im Verlauf der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. K. Müller.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. K. Heinz und allen Kollegen, die mir in vielen Gesprächen immer wieder Anregungen gegeben haben. Besonders danke ich Herrn Dipl.-Phys. H. Lindner und cand.-phys. T. Hertlein für die hilfreiche Unterstützung meiner Arbeit.

Bei den Herren V. Geiger und W. Wießneth möchte ich mich bedanken für die hervorragende Mitwirkung bei der Erstellung des Meßstandes. Recht herzlich danke ich auch Frau R. Müller und Frau C. Markert für die sorgfältige und tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertation.

Darüber hinaus möchte ich mich allgemein bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls für die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Last not least danke ich von ganzem Herzen meiner Frau Jutta für das große Verständnis, das sie mir und meiner Arbeit stets entgegengebracht hat.

LEBENS LAUF

Name:	Lutz Hammer
Geburtstag:	9. Februar 1956
Geburtsort:	8510 Fürth
Eltern:	Rudolf Hammer Eva Hammer, geb. Fischer
Familienstand:	verheiratet seit 30.11.1984 mit Jutta Hammer, geb. Schwarz
Kinder:	Karin, geb. 2. Mai 1985
1962 - 1966:	Volksschule in Fürth
1966 - 1974:	Hardenberg-Gymnasium in Fürth
22.06.1974:	Reifeprüfung
WS 1974/75:	Beginn des Physikstudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
01.03.1977:	Diplom-Vorprüfung
18.05.1981:	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1981:	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Festkörperphysik der Universität Erlangen-Nürnberg
1.9.81 - 31.7.82	wissenschaftliche Hilfskraft
1.8.82 - 31.8.85	wissenschaftlicher Mitarbeiter
seit 1.09.85	wissenschaftlicher Angestellter

